卒業研究報告

題目

垂直配向多層カーボンナノチューブフォレストの初期成長と光学特性

報 告 者

学生番号：1130087

氏名：関家　一樹

指 導 教 員

八田　章光　教授 ・ 古田 寛 准教授

平成 25 年 2 月 8 日

高知工科大学　システム工学群　電子・光系　電子工学専攻

目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景

近年、電力不足という問題が大きく取り扱われる。電力不足を克服し、持続可能な社会発展のために、ナノテクノロジーを活用した省エネデバイスの開発が求められている。ナノデバイスには、ナノサイズの粒子の比表面積の大きさを利用し、バルク全体での圧倒的な表面積の大きさを利用した、イオン二次電池用電極、高効率ナノ構造蛍光体[1]、などが挙げられる。近年、ナノテクノロジー材料として注目を集めるカーボンナノチューブ(CNT)は、ナノサイズの尖鋭性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度、化学的安定性、比表面積の大きさなどの物理的特性が優れ、高効率電界電子放出素子[2,3,4,5,6,7]、ラケットなどのコーポジット材料、AFM 探針など様々な応用開発が研究されている。また、CNT は存在する物質の中で最も黒体に近い[8]とされるが、構造の違いから光学特性が変化するなど、大変興味深い報告がある。

本研究室でも以前より CNT の構造制御の研究を行なってきた[9,10,11]。CNT を用いたデバイスを開発するために、構造制御した CNT の特性を知ることは大変重要である。

1.2 本研究の目的

本研究では、光の波長程度の長さの CNT を合成し、光学特性を評価することを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は、第 1 章で序論として本研究の背景と目的を示す。第 2 章は、CNT の種類、合成方法、光学特性について述べる。第 3 章は本研究で使用している装置について説明する。第 4 章は CVD 合成自動化に向けた、制御回路の作製と配管改造について述べ、改造によるチャンバー内圧力上昇速度の変化と、チャンバー内圧力上昇速度の違いによる CNT 構造の違いについてまとめる。第 5 章は、短尺 CNT の光学特性を評価する。第 6 章で本研究の結論をまとめる。

参照文献

[1] C. Li et al.,　Appl. Phys. Express 2 (2009) 091601-091603.

[2] H. Furuta etal., J. Vac. Sci. Technol. B 28(4), (2010) 878-881., (selected paper for the issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, 22(7), 16. Aug. 2010)

[3] H. Furuta et al., *e*-J. Surf. Sci. Nanotech. 8 (2010)336-339.

[4] S. Fujii, et al., Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 153108.

[5] H. Furuta, et al., Physica B 323, (2002) 299-302.

[6] T. Ikuno et al.,　Physica B 323, (2002) 171-173.

[7] T. Hirao et al., Jpn. J. Appl. Phys., 40, Part 2. No. 6B, (2001) L631-L634.

[8] K. Mizuno et al., PNAS 106 (2009) 6044-6047.

[9] H. Koji et al., Trans. MRS-J 37(4), (2012) 511-514.

[10] T. Harigai et al., Jpn. J. Appl. Phys. 50, (2011)08JF12.

[11] H. Furuta et al., Appl. Phys. Express 3(2010)105101.

2 章 カーボンナノチューブ

2.1 カーボンナノチューブとは

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube：CNT)はフラーレン(C_{60})の研究の過程で、1991 年に飯島澄男により日本で報告された炭素の同位体である。[12]
炭素原子が共有結合により強く結ばれ、蜂の巣状の規則正しい六員環のネットワークを形成した平面構造の 1 枚のことをグラフェン(graphene)と呼び、CNT はグラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしている。グラフェンシート 1 枚のみからなる CNT を単相カーボンナノチューブ(Single-walled Carbon Nanotube：SWNT)、多層に重なった CNT を多層カーボンナノチューブ(Multi-walled Carbon Nanotube：MWNT)と呼ぶ。SWNT の長さと直径は金属触媒の種類に依存し、長いものは数 mm、直径は約 1nm~5nm である。SWNT は、グラフェンシート 1 枚のみからなるが、カイラリティにより電気物性、光学物性が少しずつ異なる。カイラリティとは、ベクトル表示を用い、グラフェンシートの原点(基準点)とどの点が重なって丸まるかを表し、SWNT の種類を決める方法である。カイラリティの違いにより巻き方や直径が異なる。MWNT は 2 層~数十層のグラフェンが積み重なってできたもので、長さは 1μm~数 mm、直径は 4nm~50nm の範囲にある。 [13, 14]

2.2 カーボンナノチューブの合成方法

CNT の作製方法には、化学気相成長法(CVD 法)、アーク放電法、レーザー蒸発法などがよく用いられる。CVD 法とは、原料となる元素を含んだガスをチャンバー内で分解させ、成膜する手法であり(図 2.1)、CVD 法は炭素源ガスの分解で用いるエネルギーの違いで熱 CVD 法とプラズマ CVD 法に分けられる。CVD 法は大量合成が期待できることから、CNT の作製に広く採用されてきた。アーク放電法は、グラファイ電極に電圧を印加して CNT を成長させる手法である(図 2.2)。レーザー蒸発法は、炭素源と成るグラファイトなどをレーザー照射により加熱蒸発させて CNT を得る手法である(図 2.3)。[14]
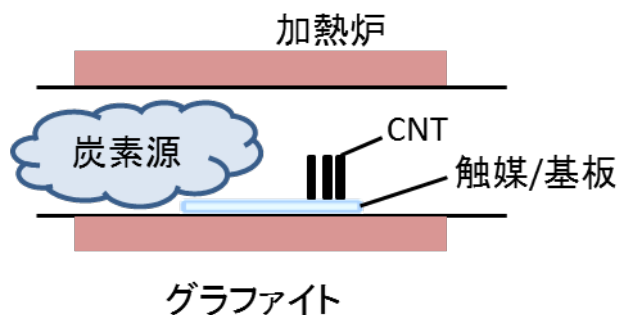
図 2.1　CVD 法(基板成長法)
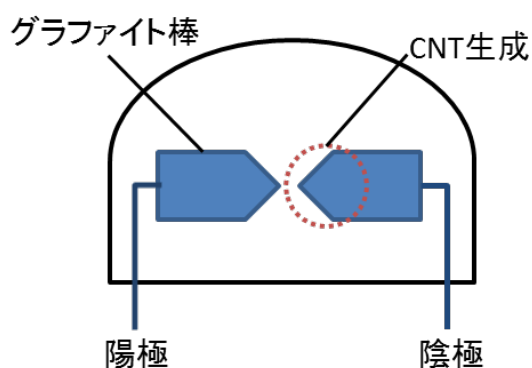
図 2.2 アーク放電法
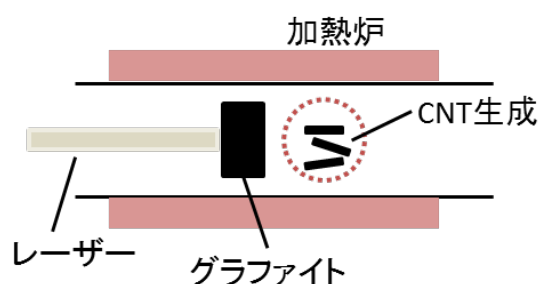
図 2.3 レーザー蒸発法

2.3 カーボンナノチューブの光学特性

あらゆる光を完全に吸収し、反射が全くない物体を黒体と呼ぶ。長尺垂直配向 SWNTs は、これまでに発見された物質の中で最も黒体に近い物質であり、光の入射角が CNT 軸方向であるほど、光の反射が下がる[15]ことや、偏光の入射角を変化させた場合、s 偏光の吸収は入射光角度に依存せず一定で、p 偏光の吸収は入射光角度が SWNT 軸方向であるほど、吸収が大き小さいとされる。[16]

参照文献

[12]S. Iijma, Nature, 354(1991)56-58
[13] カーボンナノチューブの基礎　斎藤弥八、坂東俊治　コロナ社
[14] カーボンナノチューブ・グラフェン　高分子学会　共立出版
[15] K. Mizuno et al., PNAS 106 (2009) 6044-6047.
[16] Y. Murakami et al.,Carbon. 43(13) (2005) 2664–2676.

3 章 使用装置

本章は、本研究で使用した装置について記述する。

3.1　スパッタ装置

本研究では、CNT の触媒作製に、DC マグネトロンスパッタ装置を使用する。下記にスパッタ現象について述べる。

チャンバー内にガスを封入し、電極間に電圧を徐々に印加すると、チャンバー内には宇宙線や外部から到来する光などによって、電子が常時作られている(初期電子と呼ぶ)ため、初期電子が印加電圧により陽極に引き寄せられ、チャンバー内のガス原子と衝突する。加速電圧がある値以上になると、初期電子はチャンバー内のガス原子を電離させる。電離により発生した電子(二次電子)は、初期電子と同様に加速電圧により他の原子と衝突し、再びガス原子を電離させる。電離により発生したイオンは陰極側に加速され、ターゲットを衝撃して、スパッタを起こす。イオンがターゲットから弾き出した原子が、基板上に付着し薄膜となる。図 3.1 にスパッタの様子を示す。[17]
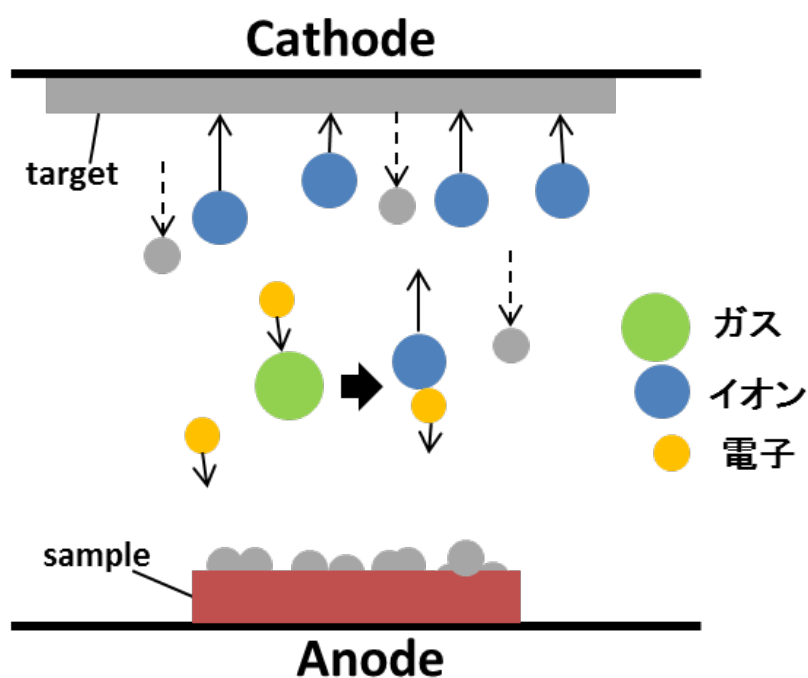
図 3.1 スパッタ現象

3.2 分光光度計

CNT 光学特性評価に HITACHI,U-3900 分光光度計を使用した。光源は紫外域に重水素ランプ(D_2)、可視域にヨウ素タングステンランプ(WI)の 2 つを使い、回折格子で波長を変化させている。試料(sample)の光学測定結果は、ベースラインを 100%(Abs なら 0)とした、試料と対照との光学応答の比較から得られる。試料と対照に入射された光は、試料と対照を透過(または反射)して、検知器に向かう。図 3.2 に光学系概略図を示す。[18]
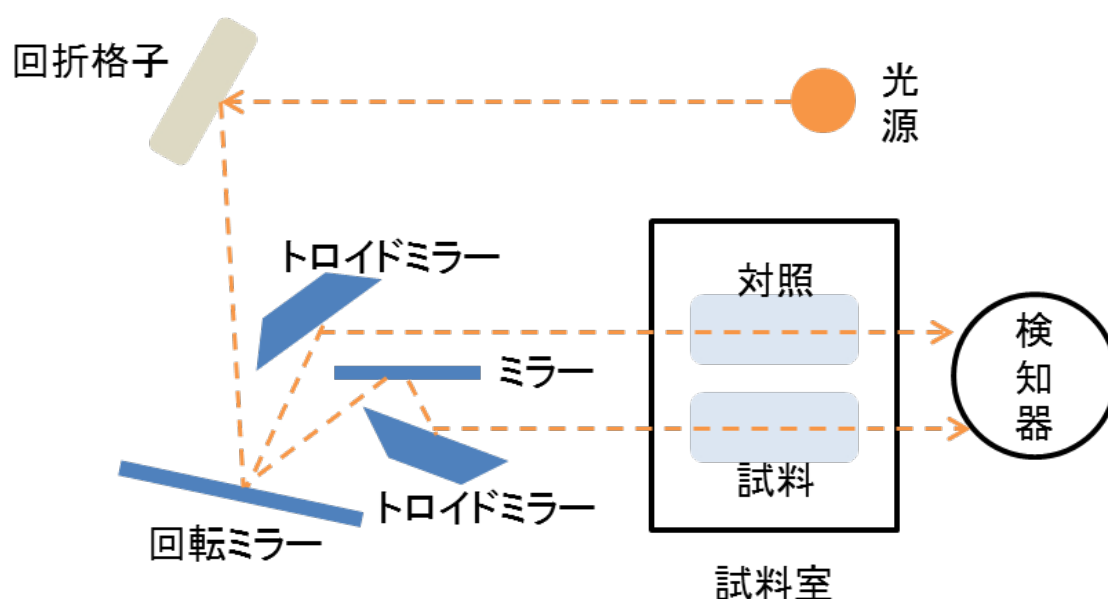
図 3.2 分光光度計、光学系の概略図

3.3 フーリエ変換赤外分光法(Fourier-transform Infrared Spectroscopy: FTIR)

CNT 光学特性評価に FTIR (JASCO FT/IR-6100)を使用した。FITR は材料物性評価、構造解析、定性定量分析の有力な手段として広く使用されている。赤外吸収は、分子振動と結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移で起こる。赤外吸収を起こす原因の分子と電磁波の相互作用は電気的で、分子振動によって分子全体の電気双極子モーメントが変化する場合、その分子振動の振動数と等しい振動数の赤外光が吸収される[19]。

FTIR で用いているフーリエ変換分光法とは、ヤングの干渉計を含む、一つの光束を二つに分けたあと再び一緒にして干渉させる方式の干渉計を分光に利用したものである。マイケルソン干渉計を用いたフーリエ変換分光法は、半透鏡と 2 枚の平面鏡で構成される。2 枚の平面鏡のうち 1 枚の鏡には光軸に平行に移動する機構が備えられていて、半透鏡は入射した光の一部を透過し、残りを反射して光を二つに分割する

役割を持った光学素子である。光源から出た光は適当な光学系で平行光束とされ、干渉計に導かれる。干渉計に入射した光束は、半透鏡で二つの光束に分割される。この二つの光束は平面鏡で反射されて半透鏡にもどり、半透鏡により再び合成される[文献 19 p26,27,28 より引用]。半透鏡により合成された干渉波は移動鏡の光路差から異なる干渉波が得られ、干渉波の信号から計算し、赤外スペクトルを測定する。
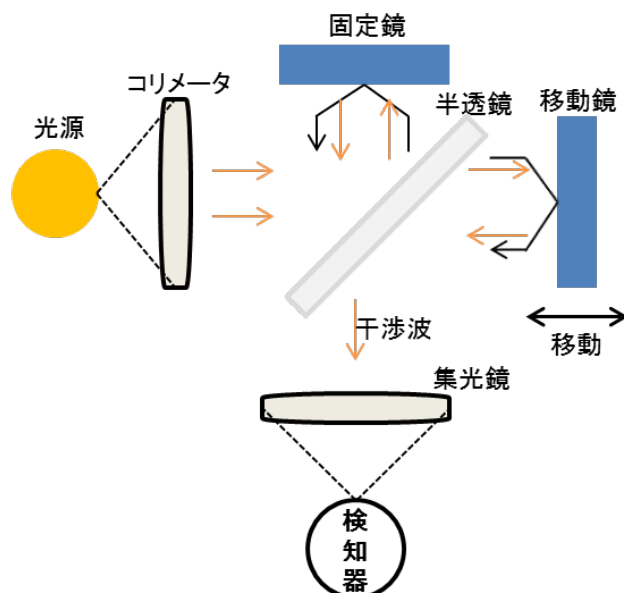
図 3.3 マイケルソン干渉計

3.4 分光エリプソメトリー

エリプソメトリーは、試料からの反射光(透過光)の偏光状態の変化を測定する。エリプソメトリーの測定値(Δ , Ψ)は p 偏光、s 偏光の偏光状態の位相差 Δ と振幅比 Ψ を示す。p 偏光と s 偏光は、入射する光の電場の振動方向の違いで区別される。エリプソメトリーで測定される(Δ , Ψ)は p,s 偏光の振幅反射係数の比として次式で定義される。

$$\rho \equiv \tan\Psi \exp(i\Delta) \equiv r_p / r_s \equiv (E_{rp} / E_{ip}\ i / (E_{rs} / E_{is}) \qquad \ldots 式(3.1)$$

振幅差(Ψ)、位相差(Δ)の式は式(3.2)、式(3.3)で表す。

$$\tan\Psi = |r_p| / |r_s| \qquad \ldots 式(3.2)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \qquad \ldots 式(3.3)$$

エリプソメトリーは、測定した試料に対して光学モデルを定義することで、測定試料の光学定数や膜厚が評価される。さらに、複素屈折率、複素誘電率が計算より得られ、最終的に試料の屈折率と消衰係数が求められる。[20]

参照文献

[17] スパッタ薄膜 基礎と応用 小林晴洋
[18] INSTRUCTION MANUAL 取扱説明書　U-3900/3900H 形分光光度計
[19] FT-IR の基礎と実際 第 2 版 田隅三生
[20] 分光エリプソメトリー 第 2 版 藤原裕之

第 4 章　パルスガス供給による熱 CVD 合成時間の制御

4.1 CVD 装置自動化

本研究で目標とする CNT 初期成長段階(短尺 CNT)の合成は、ガス導入時間を秒単位で正確に制御する必要があり、手動での制御は困難であった。また、マスフローコントローラのみを用いたガス導入では、チャンバー内圧力が数秒以上かけてゆるやかに立ち上がるため、CVD 合成初期段階での合成条件を所定圧力とすることが出来なかった。パルスガス導入により、一定の合成圧力を秒単位で制御するため、ガス供給・排気バルブの自動化と、バッファタンクの設置、制御回路の作製、及び配管の改造を行った。

4.1.1 ガス供給・排気バルブの自動化とバッファタンク

CVD 合成時間を秒単位で制御するための自動化は、電子回路作製と、チャンバー前にバッファタンクを設置し、ガス導入バルブと排気バルブの開閉を電子回路で自動化することで試みた。図 4.1.1 に CVD 装置改造前の概略図と等価回路を示す。図 4.1.2 に CVD 装置改造後の概略図と等価回路を示す。

図 4.1.1 の CVD 装置改造前の CVD 合成は、手動でガス供給バルブ V_1(表 4.1)を OPEN、排気バルブ V_2(表 4.2)を CLOSE とした状態で、マスフローコントローラでガス流入を操作し、チャンバー内にガスを供給した。ガス供給側の配管はスウェージロック 1/4 インチ、排気側の配管は NW40(φ42.7mm)である。チャンバー内圧力はバルブ V_3 で調整した。合成終了は、マスフローコントローラでガスの供給をストップさせせた。

図 4.1.2 の CVD 装置改造後の CVD 合成は、図 4.1.3 のブロック図で示すように、バルブの開閉は、タイマー回路とバルブ駆動回路からなる。ガスをバッファタンクに溜めると、圧力計(表 4.3)がガス圧力を検知し、信号を電子回路に送る。電子回路により、ガス供給・排気バルブが自動的に開閉し、合成時間の制御を行う。ガス供給側の配管はスウェージロック 1/4 インチ、排気側の配管は NW40(φ42.7mm)で、図 4.1.1 と同様である。チャンバー内圧力はバルブ V_3 で調整した。図 4.1.4 は、タイマー回路とバルブ駆動制御回路の写真である。

CVD 合成のガス導入時にバッファタンクを使用したことについて、図 4.1.2 の等価回路を用いて説明する。図 4.1.2 の等価回路の電気量は、

$$C_B \times V_T = (C_\beta + C) \times V_{CVD} \qquad \text{…式(4.1)}$$

となり、V_{CVD} は

$$V_{CVD} = (C_B \;/ C_\beta + C) \times V_T \qquad \text{…式(4.2)}$$

となることから、チャンバー内圧力 V_{CVD} の立ち上がり圧力は、バッファタンクに溜めるガス量 $V_T(P_T)$で決定される。
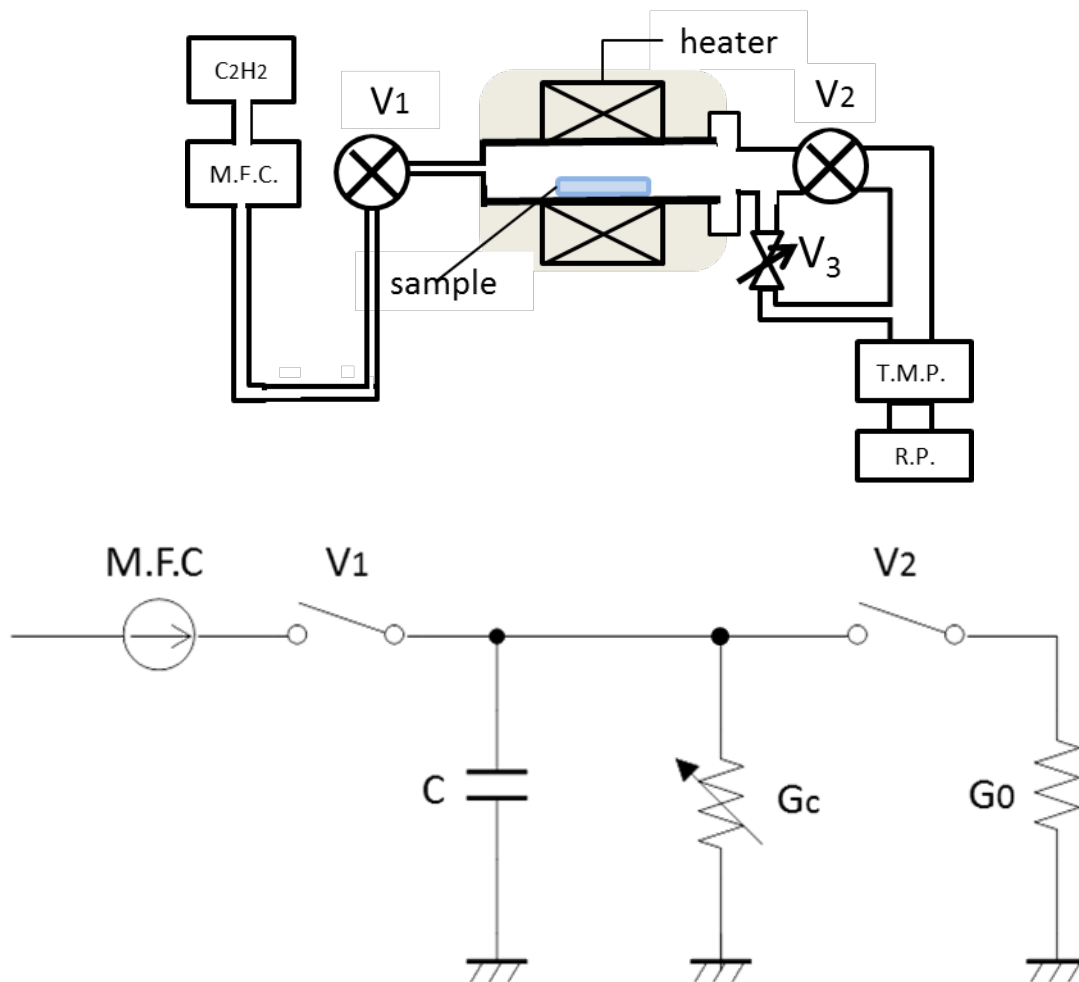
図 4.1.1 CVD 装置改造前概略図と等価回路
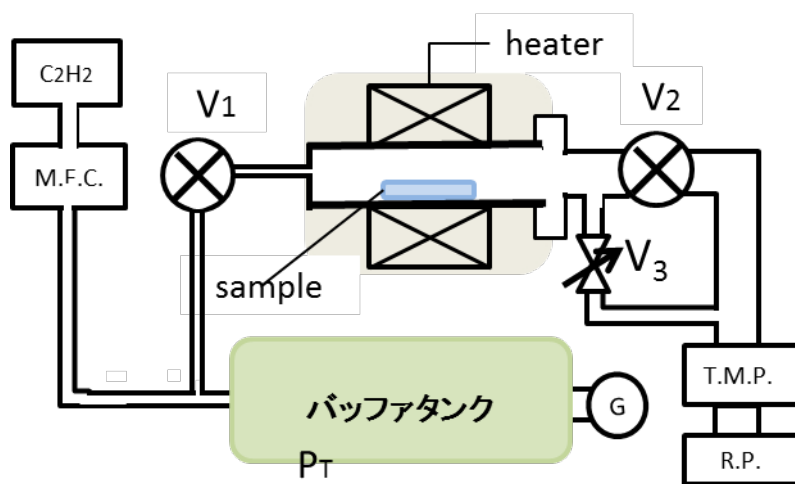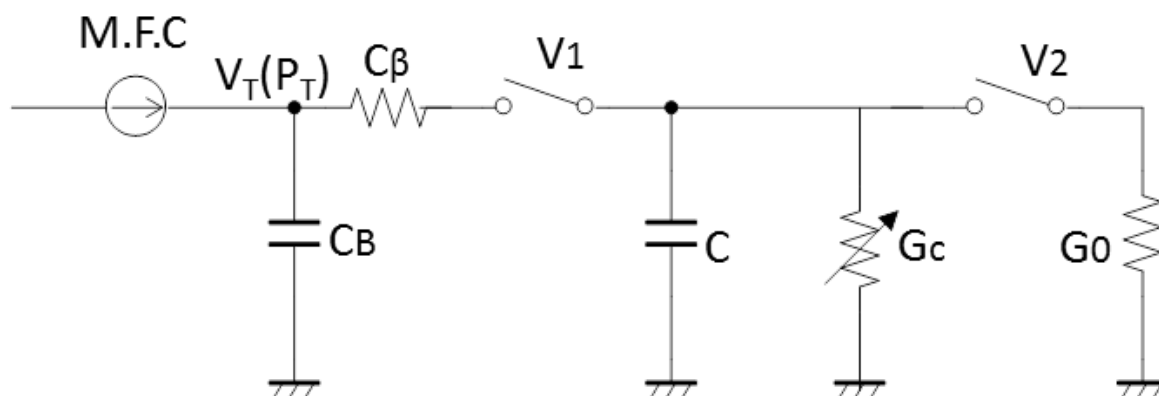
図 4.1.2 CVD 装置改造後概略図と等価回路

表 4.1

メーカー	KITZ SCT
型式	KD4 S-VC
サイズ	1/4 インチ
使用最高圧力	0.98MPa
使用流体温度範囲	-10℃～80℃
操作圧力	0.4～0.7MPa

表 4.2

メーカー	KITZ SCT
型式	IVB40CA-NWF
サイズ	NW40
使用圧力	1×10^{-6}~2×10^{5}Pa
使用温度	-15℃～100℃
操作圧力	0.4～0.7MPa

表 4.3

メーカー	MKS
型式	Type626
フルスケールレンジ	13.332MPa
入力電源	±15V(±5%)@35mA
使用温度	15℃～45℃
時定数	< 20msec
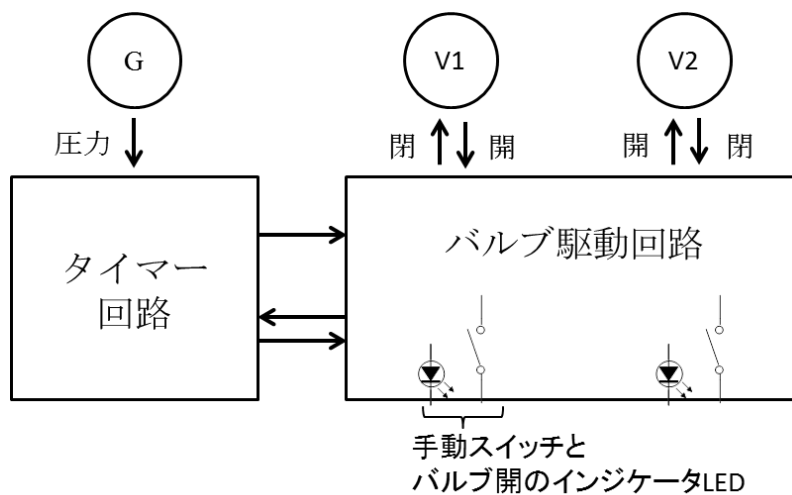
図 4.1.3 CVD 合成ブロック図
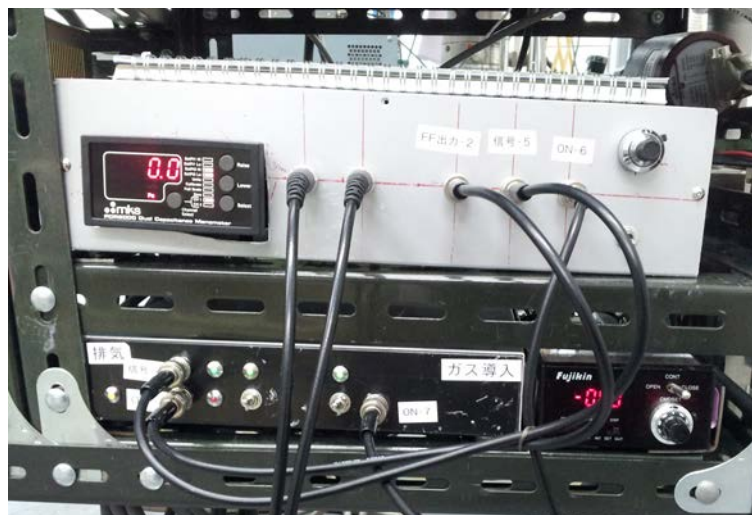
図 4.1.4 タイマー回路とバルブ駆動回路の写真

4.1.2 バルブ自動制御回路の作製

合成時間制御のために、ガス供給・排気バルブを自動制御するための電子回路を作製した。作製した制御回路は図 4.1.5 のタイマー回路と、図 4.1.6 のバルブ駆動回路からなる。図 4.1.5 のタイマー回路は、合成時間を制御するためのタイミングパルスを発生し、図 4.1.6 のバルブ駆動回路は、手動またはタイマー回路のタイミングパルス(制御信号)で電磁バルブの電流をスイッチする。

5V
20k
10k
5.1k
10k
20k
R
C
C1815
100k
100k
①
(c)
(a)
510
LMC555
0.1μ
510
A1015
1μ
C1815
C1815
A1015
1μ
5.1k
圧力計
接点出力
C1815
(b)
1n
4.7V
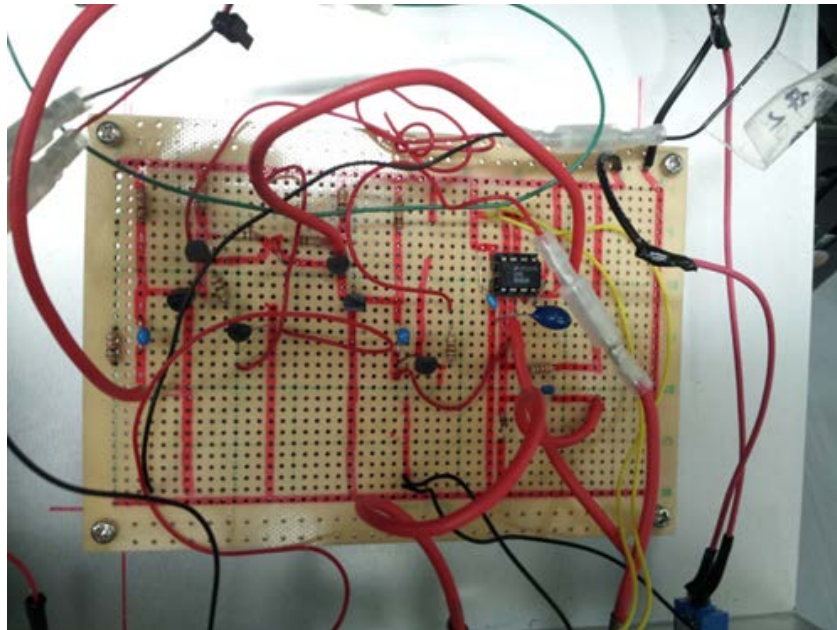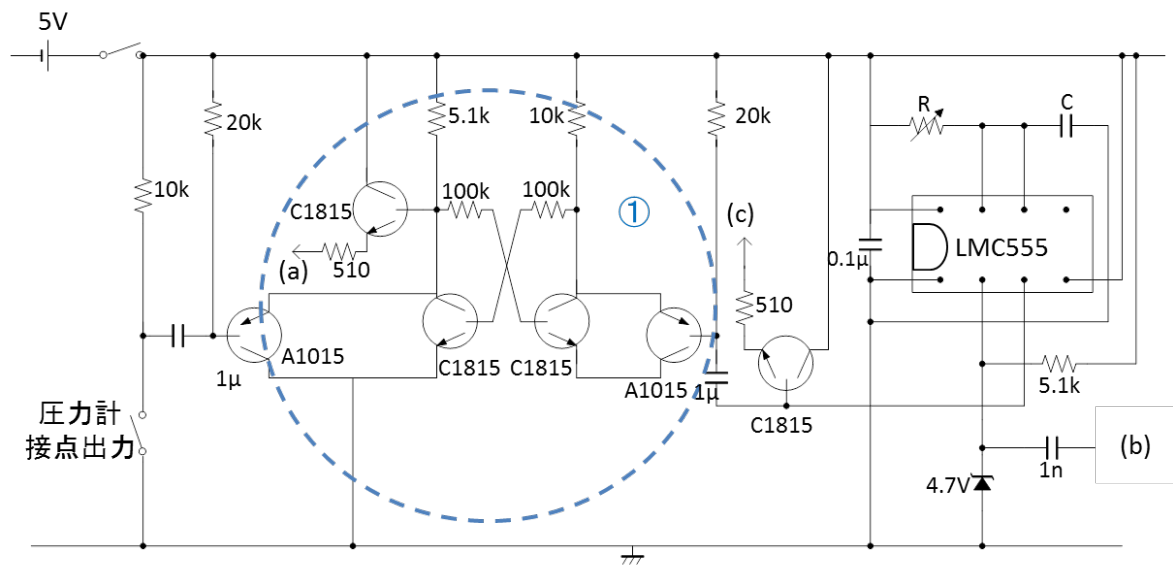
図 4.1.5 タイマー回路
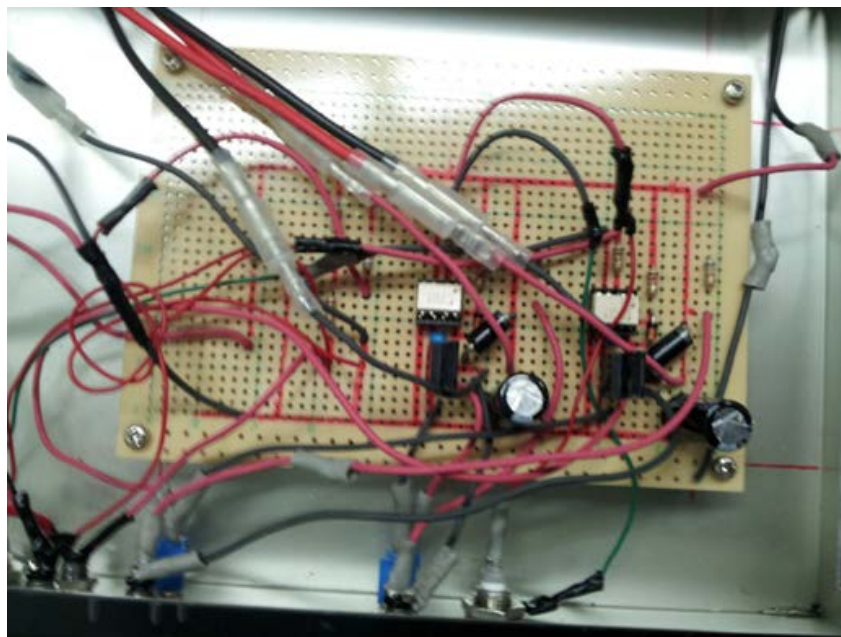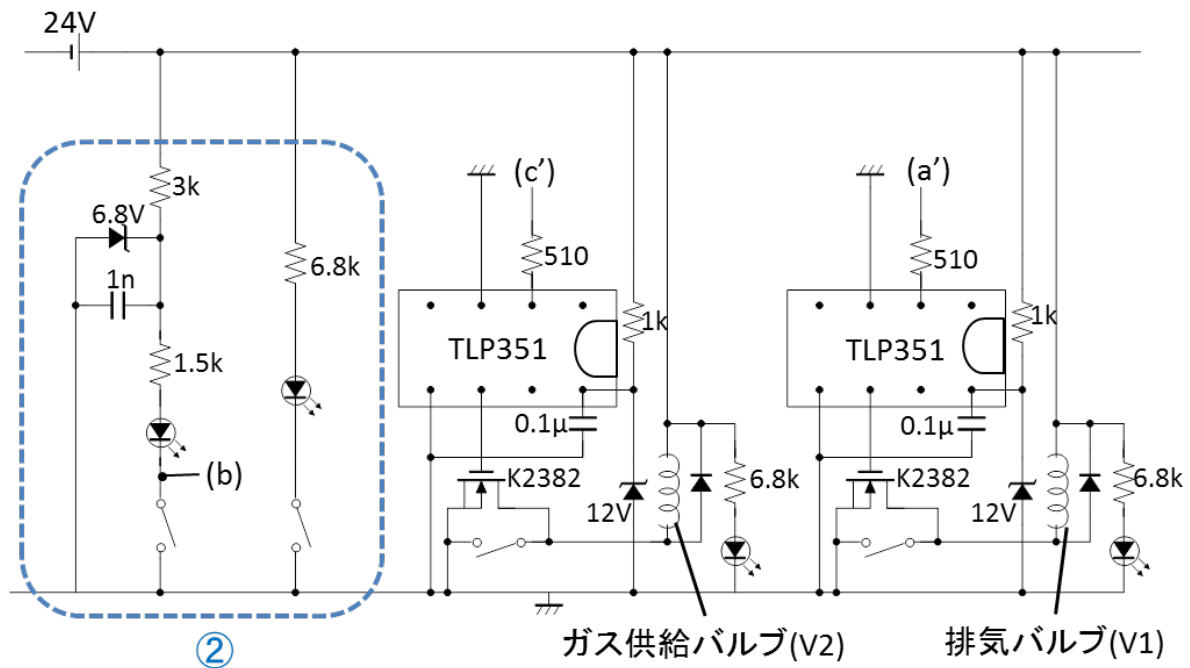
図 4.1.6 バルブ駆動御回路

図 4.1.7 のタイミングチャートから、図 4.1.5 のタイマー回路と図 4.1.6 のバルブ駆動制御回路を組み合わせた時の回路の挙動と、バルブの開閉を示す。図 4.1.5 のタイマー回路は、①の領域のフリップフロップ(FF)回路で使用している抵抗 5.1kΩ と 10kΩ の値の違いによる立ち上がり時間の違いにより、信号が抵抗値の小さい 5.1kΩ 側の図 4.1.5(a)から図 4.1.6(a’)に送られる。信号は排気バルブ用 TLP351 に入力され、MOS トランジスタ K2382 のゲートに信号が届き、排気バルブは OPEN になり、ガス供給バ

ルブは CLOSE になる。タンクにガスを溜めると、圧力計接点出力信号(H→L)が FF 回路に送られ、FF 回路は反転し、排気バルブは CLOSE になる。排気バルブ CLOSE の信号が排気バルブ接点出力(図 4.1.6 の領域②(b))より、タイマー回路を Trigger する。タイマー回路のタイミングパルスが、図 4.1.5(c)から図 4.1.6(c')に送られ、ガスバルブ用 TLP351 に入力され、信号は K2382 のゲートに届き、ガスバルブは OPEN になる。タイマー回路が設定時間終了のタイミングパルス信号を出力すると、ガスバルブ用 TLP351 と FF 回路に信号が送られ、ガスバルブは CLOSE、FF 回路は反転し、排気バルブ OPEN となる。

タイマー回路のタイミングパルス設定時間 t は、抵抗 R とコンデンサ C の容量によって決定され、$t = 1.1 \times R \times C$ で表される。[21]タイマー回路のタイミングパルス設定時間は可変抵抗 R の値で調整した。
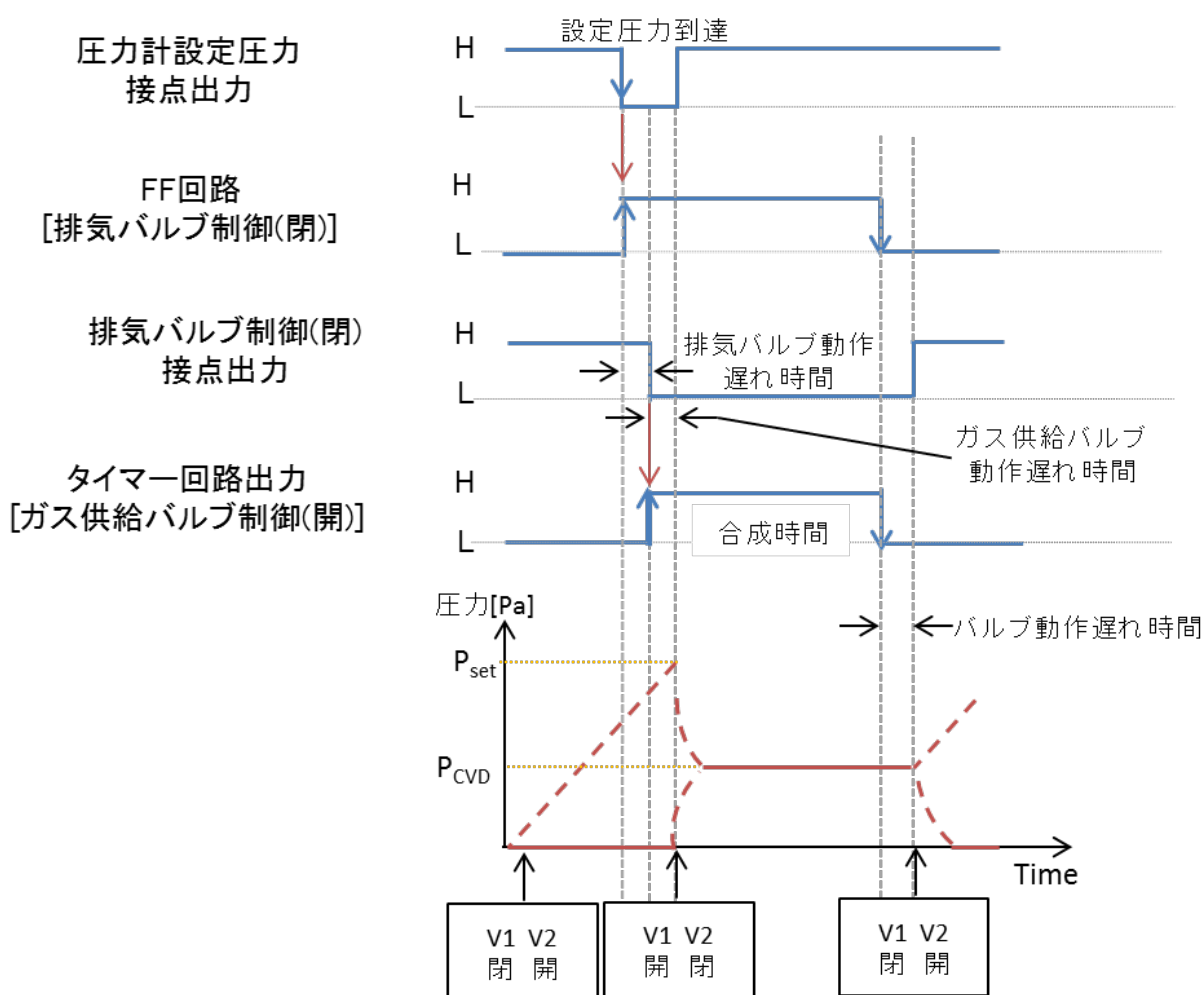
図 4.1.7 タイミングチャート

CVD 操作手順を、図 4.1.8 のフローチャート図にまとめた。タイマー回路の電源を入れ、排気バルブ OPEN、ガス供給バルブ CLOSE にする。マスフローコントローラでガスを流し始め、バッファタンクにガスを溜める。バッファタンクに、設定したガス圧力が溜まると排気バルブ CLOSE、ガス供給バルブ OPEN になり、合成が開始される。タイマー回路の設定時間が終了すると、ガス供給バルブ CLOSE、排気バルブ OPEN になり合成が終了し、マスフローコントローラでガスを止める。
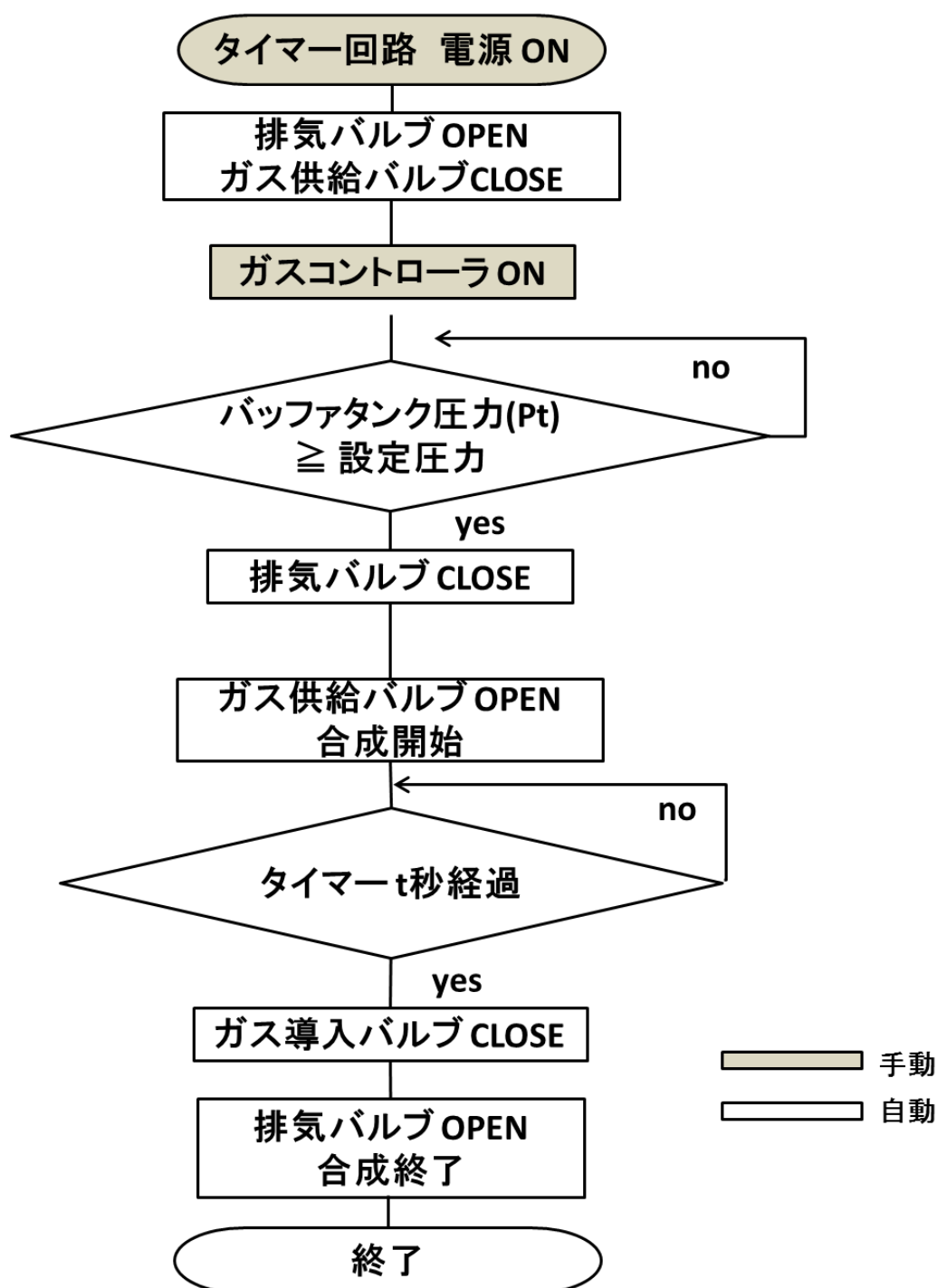
図 4.1.8 フローチャート図

4.1.3 配管の改造

タイマー回路、バルブ駆動回路の製作と、チャンバー前にバッファタンクを設置したことで、熱 CVD 装置の合成時間の自動化ができた。しかし、バッファタンクからチャンバーまでの配管の径が小さいため、配管のコンダクタンスが低く、バッファタンクに充分にガスを溜めても、ガスがチャンバー内に急速に流れなかった。そこで、図 4.1.9 の配管改造後 CVD 装置概略図と図 4.1.10 のように、バッファタンクからチャンバーにガスが急速に流れるよう、ガス供給バルブを径が大きい IVB40CA に変え、バッファタンクからチャンバーにつながる配管をスウェージロック 1/4 インチからニップル NW40 に変え、バッファタンクからチャンバーまでのコンダクタンスを上げた。

チャンバー内圧力の時間変化は、圧力計(MSK Baratron 626)とデータロガー(表 4.4)で 20m 秒ステップでチャンバー内の圧力変化をモニターした。
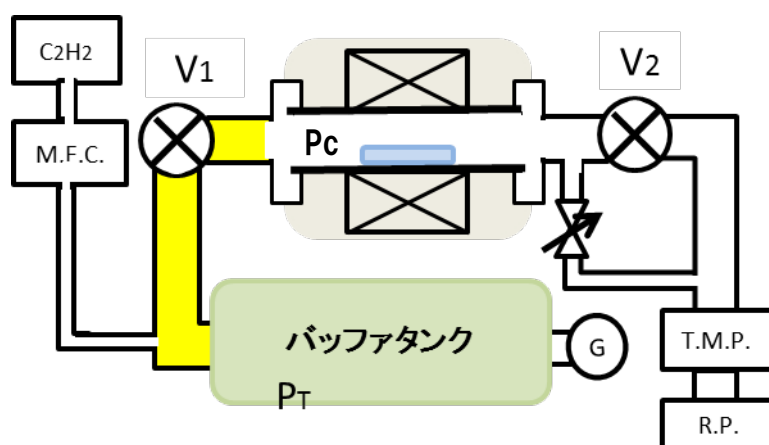
図 4.1.9 CVD 装置 配管改造後
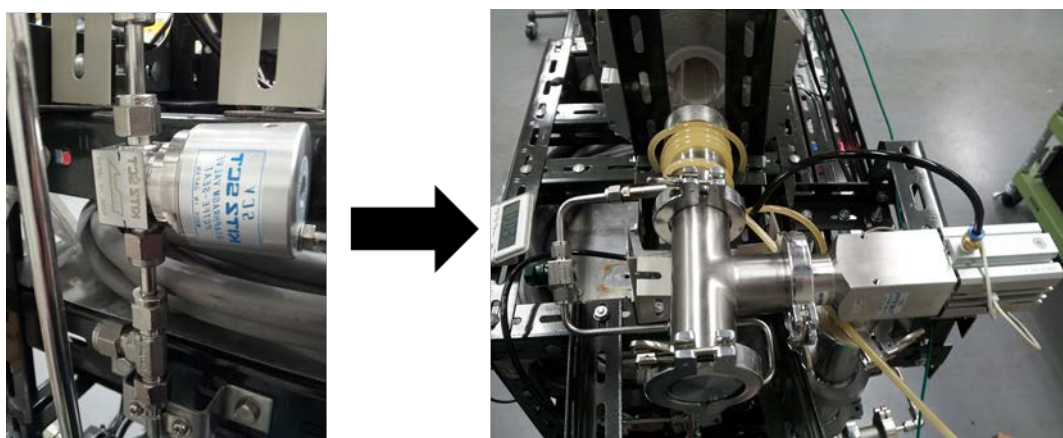
図 4.1.10 配管変更

(表 4.4)

メーカー	GRAPHTEC
型式	midi LOGGER GL200A
アナログチャンネル数	10ch
サンプリング間隔	< 10msec
時計精度(23℃環境)	±0.005%

図 4.1.11 に配管改造前と改造後のチャンバー内圧力の時間変化を示す。配管改造前は、チャンバー内圧力が合成圧力に達するまでに約 8 秒要したが、配管改造後は、0.3 秒に短縮され、チャンバー内圧力を急速に立ち上げる(パルスガス導入)ことに成功した。また、図 4.1.12 のチャンバー内圧力(*Pc*)とバッファタンク内圧力(*Pt*)の時間変化から、31 秒~35 秒の期間でチャンバー内圧力とバッファタンク内圧力が平衡していることが確認された。
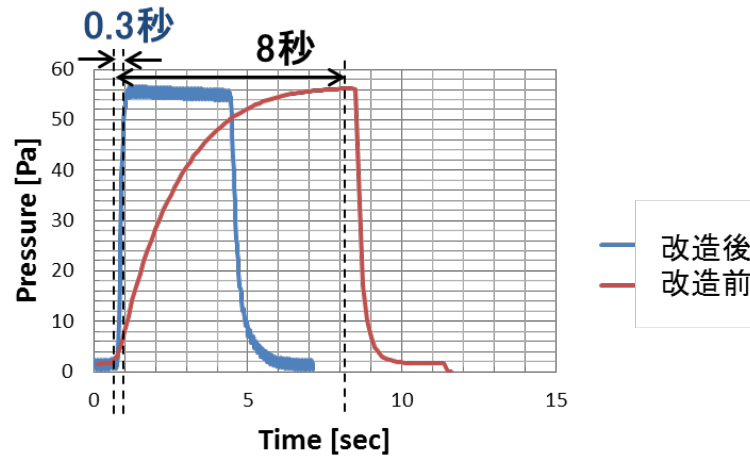
図 4.1.11 配管改造によるチャンバー内圧力の時間変化
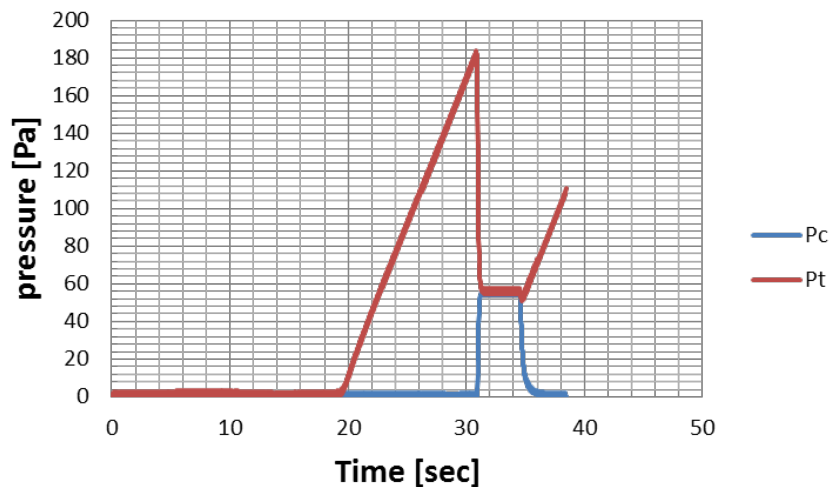
図 4.1.12 配管改造後のチャンバー内圧力(*Pc*)とバッファタンク内圧力(*Pt*)時間変化

図 4.1.11 の配管改造前後のチャンバー内立ち上がり圧力 $Pc(t)$から、式(4.3)を用い、目標圧力 P_0 とチャンバー内圧力の差の時間変化を計算した。図 4.1.13 に、配管改造後の目標圧力とチャンバー内圧力の差の時間変化、図 4.1.14 に配管改造前の目標圧力とチャンバー内圧力の差の時間変化を示す。

$$Pc(t) = P_0 \{ 1 - \exp(-t/\tau) \} \quad \text{…式(4.3)}$$
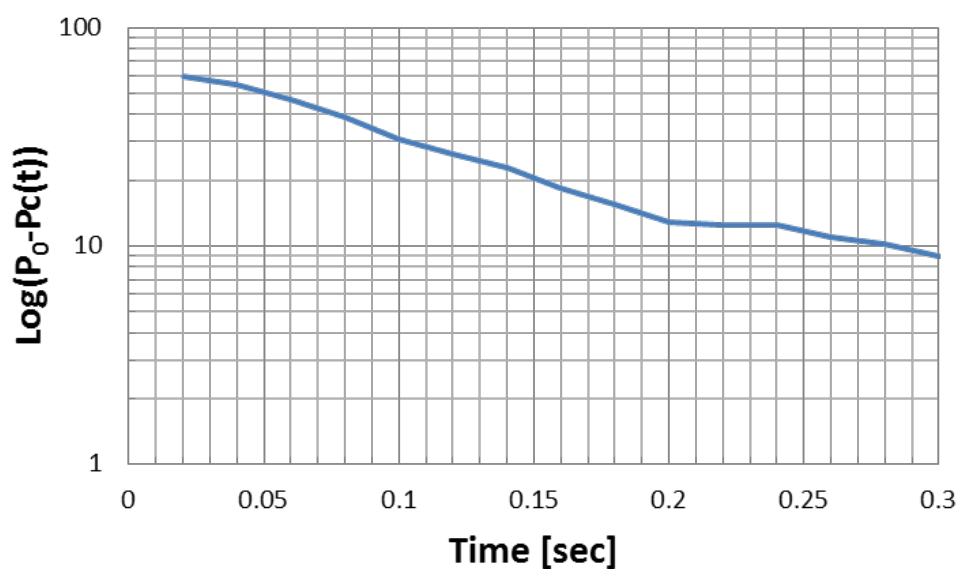
図 4.1.13 配管改造後の目標圧力とチャンバー内圧力の差の時間変化
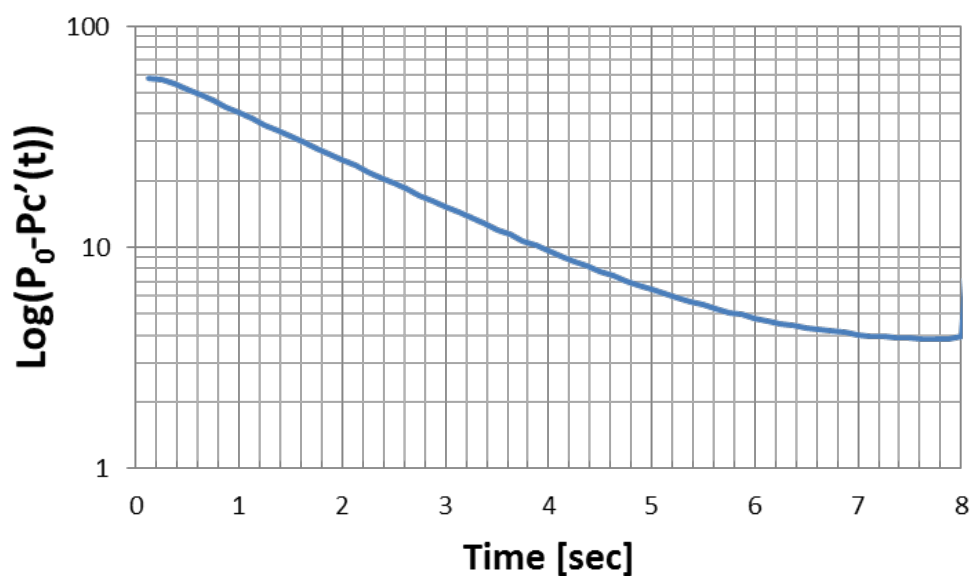
図 4.1.14 配管改造前の目標圧力とチャンバー内圧力の差の時間変化

図 4.1.13 と図 4.1.14 のグラフの傾きをほぼ直線にし、$t = \tau$ のとき *1/e* となることから、$P(t) = P_0 / e$ の値でガス供給の時定数を求めた。改造後の時定数(τ)は約 0.13 秒、改造前の時定数(τ')は約 2.3 秒となる。装置改造により、時定数が約 2.17 秒小さくなった。さらに、時定数が求まったことにより、図 4.1.15 の CVD 装置の等価回路図から、バッファタンクからチャンバーまでのコンダクタンスを求める。図 4.1.15 の *Pt* はバッファタンク圧力、*Pc* はチャンバー圧力、G_1 は配管のコンダクタンスである。
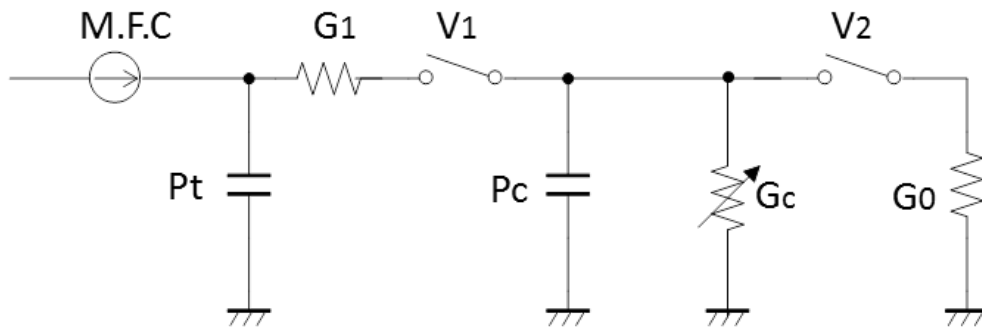
図 4.1.15 CVD 装置の等価回路図

時定数 $\tau = C \times R$ であるから、バッファタンクからチャンバーまでの配管コンダクタンス G_1 は、$G_1 = Pt / \tau$ となる。改良後 Pt = 165Pa、改良前 Pt' = 193Pa から、

配管改造後のコンダクタンス $G_1 = 165 / 0.13 \fallingdotseq 1300$ [Pa/sec]

配管改造前のコンダクタンス $G_1' = 193 / 2.3 \fallingdotseq 84$ [Pa/sec]

が求まり、配管改造後のコンダクタンスは、配管改造前のコンダクタンスに対し、約 15 倍大きくなった。

4.2 チャンバー内圧力立ち上がり速度の違いによる CNT 初期成長比較

チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT 初期成長速度と、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT 初期成長速度を比較した。また、チャンバー内圧力の立ち上がりの違いによる CNT 構造の違いを評価した。

4.2.1 実験条件

触媒作製

CNT の触媒は、DC マグネトロンスパッタ装置を用い、高抵抗 Si 基板上に鉄膜厚 2nm、アルミ膜厚 3nm の積層触媒を作製した。スパッタ時のベース真空度は 8.0×10^{-4}Pa 以下、スパッタ電流値 20mA、スパッタ圧力 0.8Pa で統一した。基板-ターゲット間距離は 76mm である。図 4.2.1 に DC マグネトロンスパッタ装置概略図、表 4.5 にスパッタ条件を示す。
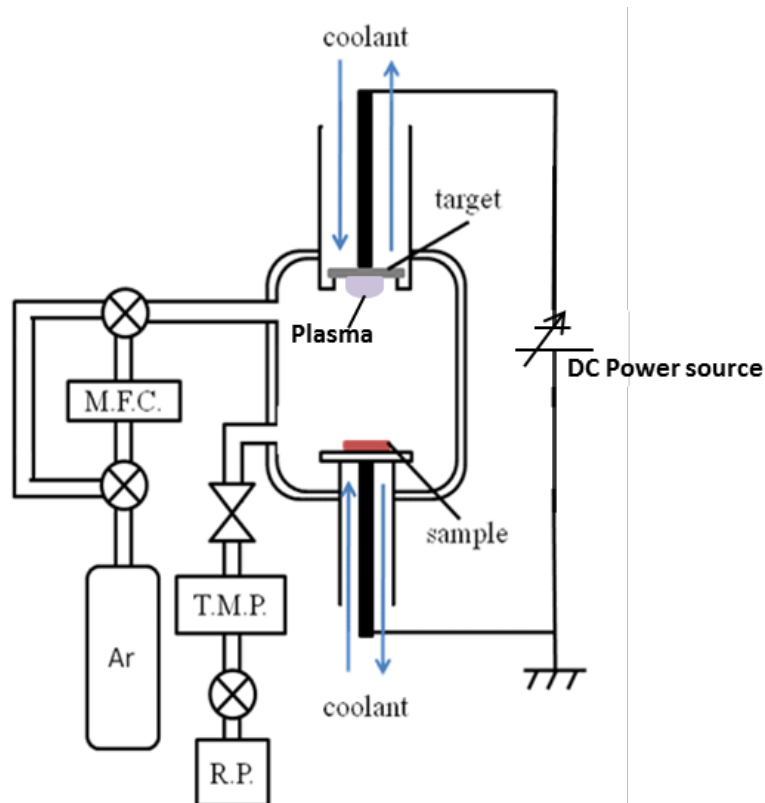
図 4.2.1　DC マグネトロンスパッタ装置概略図

表 4.5　触媒作製スパッタ条件

ターゲット	到達真空度	スパッタ圧力	スパッタ電流	使用ガス
Fe 0.5mm Al 3mm	8.0×10^{-4}Pa 以下	0.8Pa	20mA	Ar

熱 CVD 合成

CNT 合成は、熱 CVD 法(配管改造前 図 4.2、配管改造後 図 4.7)により、原料ガスに C_2H_2、到達真空度 5.0×10^{-4}Pa 以下、合成圧力 54Pa、合成温度 730℃、プレアニール時間 3 分 30 秒で統一した。なお、プレアニール時間は、基板温度を安定化させることと、薄膜触媒を微粒子化することを目的としている[22,23]。表 4.6 に CNT 合成条件を示す。

表 4.6　CVD 合成条件

原料ガス	到達真空度	合成圧力	合成温度	プレアニール時間
C_2H_2	5.0×10^{-4}Pa 以下	54Pa	730℃	3.5min

4.2.2 チャンバー内圧力立ち上がり速度の違いによる CNT 初期成長速度の変化

図 4.2.2 に、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT 成長長さの合成時間依存性、図 4.2.3 にチャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT と、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT 成長長さの成長時間依存性を比較して示す。図中の fast とは、チャンバー内圧力を急速に立ち上げた時の成長長さを表し、slow とは、ゆるやかにチャンバー内圧力を立ち上げた時の成長長さを表しており、以下の図では同様の表記（fast, slow）を行う。
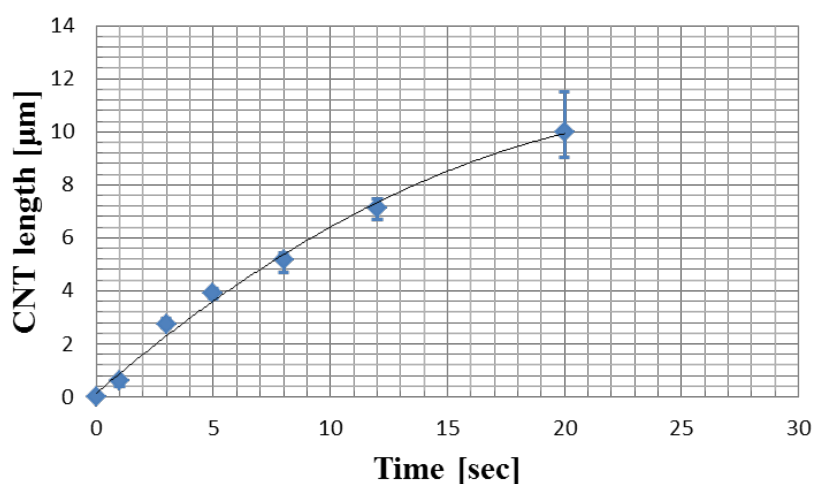
図 4.2.2 チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT 成長長さの合成時間依存性
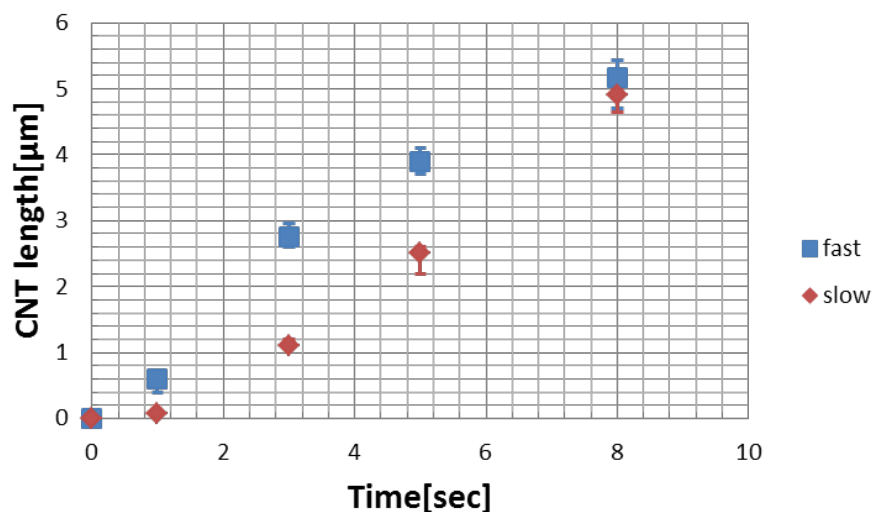
図 4.2.3 チャンバー内圧力立ち上がり速度の違いによる CNT 初期成長長さの合成時間依存性

図 4.2.2 から、CNT 長さは成長時間が長くなると成長速度が緩やかになることがわかる。従来知られるように、触媒の失活による合成時間にともなう成長速度低下は、

CNT 成長速度のモデル、$L(t) = L_0 (1 - \exp(-t / \tau))$を考える[24]と、CNT の成長長さは 20 秒以降飽和することが予想される。ここで、$L(t)$は合成時間 t 秒後における CNT 成長長さ、τ は成長緩和の時定数、L_0 は CNT の成長限界長さを表す。ここで、CNT 成長初期段階の長さは、1 秒~20 秒近似線上にプロット点が乗ることから、合成時間制御により CNT 長さを制御できることを示した。

次に、図 4.2.3 において、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した時と、チャンバー内圧力をゆっくりと立ち上げ合成した場合を比較すると、合成時間が同じならば、CNT 長さは、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成したほうが長かったことがわかる。特に合成時間 1 秒の時で比較すると、図 4.2.3 に示すように、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT はほとんど成長していないが、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT は、長さ 0.6μm まで成長していた。チャンバー内の立ち上がり圧力の違いで、CNT 長さに影響したのは、チャンバー内圧力を急速に立ち上げた時のほうが、チャンバー内に存在する炭素量が、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げた場合よりも多いためと推測される。

次に CNT 成長長さと、炭素量（アセチレン量）の関係について考察する。図 4.1.11 のチャンバー内圧力変化から近似線を求め、チャンバー内のアセチレン量の時間積算値を、式(4.4)に示す圧力の時間積分として求めた。図 4.2.4 にチャンバー内のアセチレン圧力積算値の時間依存性を示し、図 4.2.5 には CNT 長さのアセチレン圧力積算値依存性を示す。

$$P_{total} = \int P(t)dt \quad \text{……………………..式(4.4)}$$
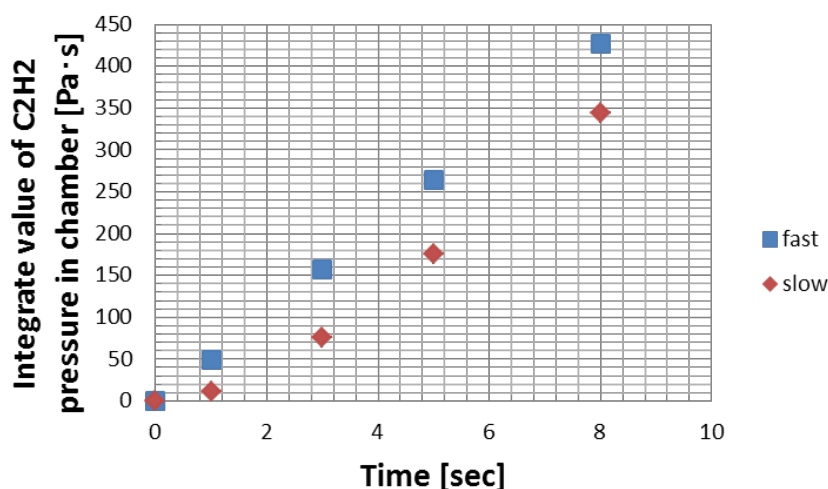
図 4.2.4 チャンバー内のアセチレン圧力積算値の時間依存性(fast, slow)
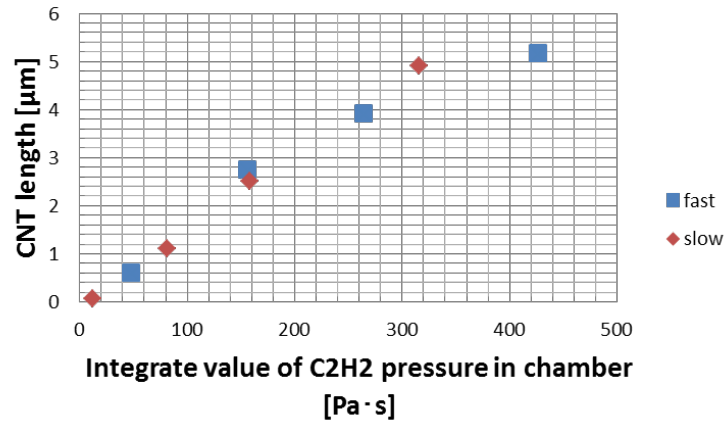
図 4.2.5 CNT 長さのアセチレン圧力積算値依存性 (fast, slow)

図 4.2.4 からチャンバー内のアセチレン量は時間に伴い増加することがわかり、チャンバー内圧力を急速に立ち上げた時(fast)とチャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げた時(slow)を比較すると、チャンバー内を急速に立ち上げ時のほうが、合成期間中、常にアセチレン量が多いことがわかった。ところが、図 4.2.5 に示す CNT 成長長さのアセチレン圧力積算値依存性を見ると、チャンバー内圧力の立ち上がり速度が違っても、CNT 成長長さに寄与したアセチレン量は変わらず、アセチレンの供給量が CNT 成長長さを律速していたと推測できる。よって、チャンバー内の立ち上がり圧力の違いが CNT 成長速度に影響したのは、チャンバー内圧力を急速に立ち上げた時のほうが、チャンバー内に存在する炭素量が、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げた場合よりも単位時間あたりの炭素供給量が増加したためと考えられる。

4.2.3 チャンバー内圧力立ち上がり速度の違いによる CNT 初期構造変化

これまでの実験で、合成条件を指定した場合の CNT 成長長さの合成時間依存性が明らかになったので、合成時間を調整することにより、CNT 長さを 1μm、2μm、3μm、4μm になるようサンプルを合成した。チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT のサンプル名をそれぞれ"fast1, fast2, fast3, fast4 "とし、チャンバー内圧力をゆっくり立ち上げ合成した CNT をそれぞれ"slow1, slow2, slow3, slow4 " とする。

図 4.2.6(a)に fast1~fast4 の基板断面 SEM 像、(b)に slow1~slow4 の基板断面 SEM 像、図 4.2.7 に基板断面 SEM 観察から計算した CNT 密度を示す。

図 4.2.6 基板断面 SEM 像から、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT 作製では 1μm、2.1μm、3μm、3.6μm の長さ(高さ)の CNT を得、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT 作製では 1μm、2μm、3μm、4μm の長さ(高さ)の CNT を得た。長さは基板全体の長さの平均である。チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)は、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT(slow1~ slow4)よりも、配向性が低下した。図 4.2.7 基板断面 SEM 観察から計算した CNT 密度は、チャンバー内立ち上がり圧力上昇の違いによる影響はほぼなく、$1\sim4\times10^{11}$ 本/cm^2 になった。
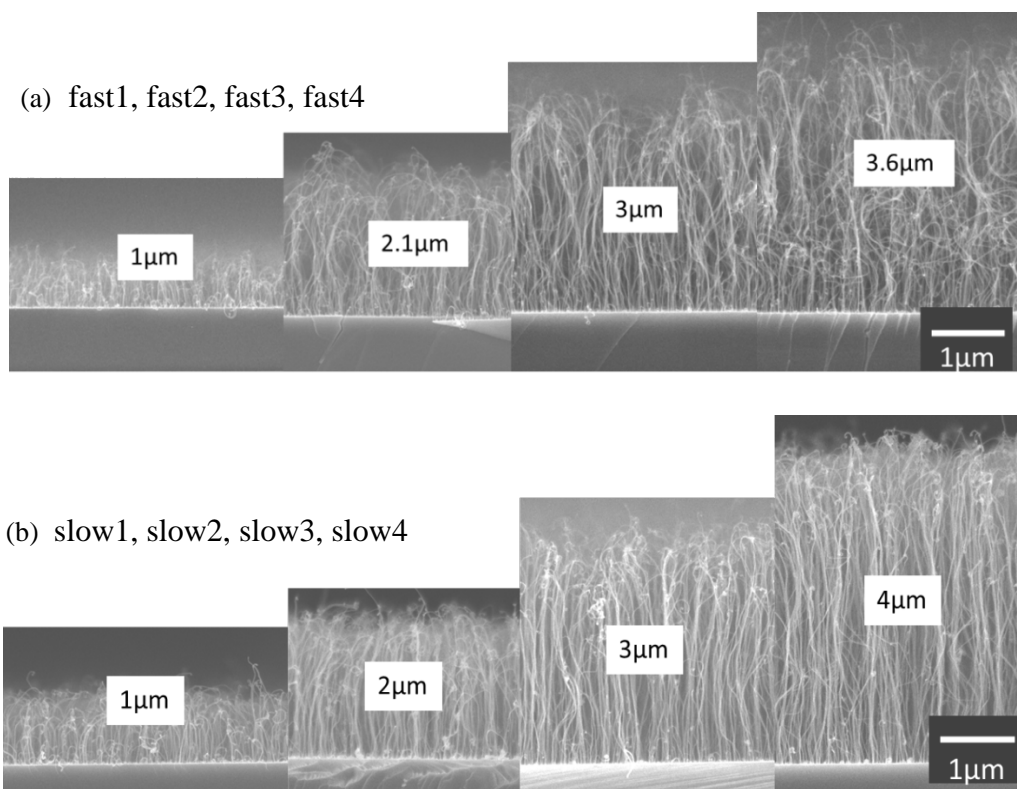
図 4.2.6 基板断面 SEM 像
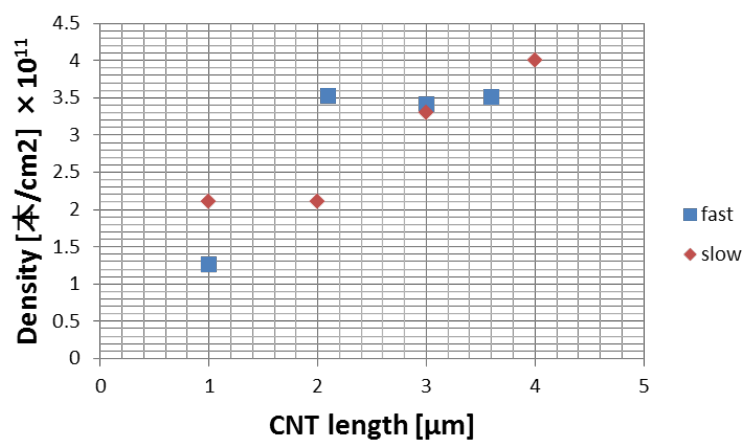
図 4.2.7 基板断面 SEM 観察から計算した CNT 密度

図 4.2.8 に fast3 と slow3 の高倍率基板断面 SEM 像、図 4.29 に高倍率基板断面 SEM 像で評価した、各サンプルの直径を示す。
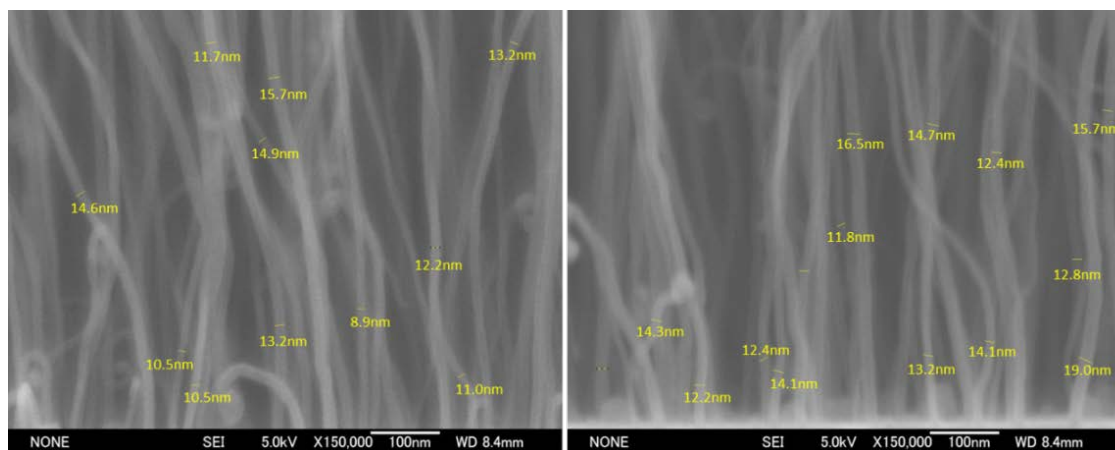
図 4.2.8 fast3(左)、slow3(右)の高倍率基板断面 SEM 像
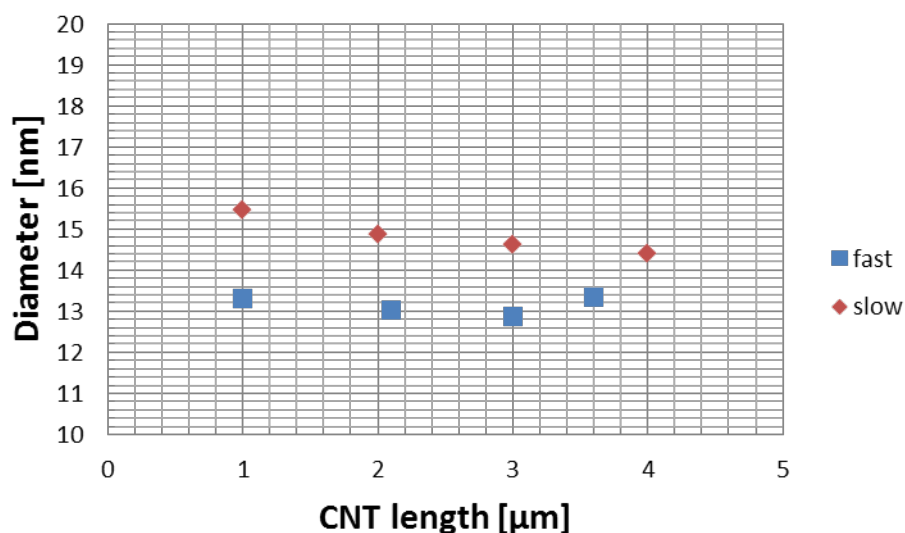
図 4.2.9 高倍率基板断面 SEM 像から評価した CNT 直径

図 4.2.8 の基板断面 SEM 像では、直径が大きく異なるようには見えなかった。しかし、基板の広範囲で評価すると、図 4.2.9 の高倍率基板断面 SEM 像から評価した CNT 直径に示すように、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)の直径は 13nm 前後になったのに対し、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT(slow1~slow4)は直径 15nm 前後になり、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT の直径のほうが小さくなった。

図 4.2.10 にチャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT と、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT の(a) fast1~fast4、(b) slow1~slow4 の G ピーク、D ピークのラマン分光結果、図 4.2.11 に G/D 比(結晶性)、図 4.2.12 に(a)fast1、slow1、(b) fast2、slow2、(c)fast1、slow1、(a)fast4、slow4 の G'バンドピークのラマン分光結果を示す。
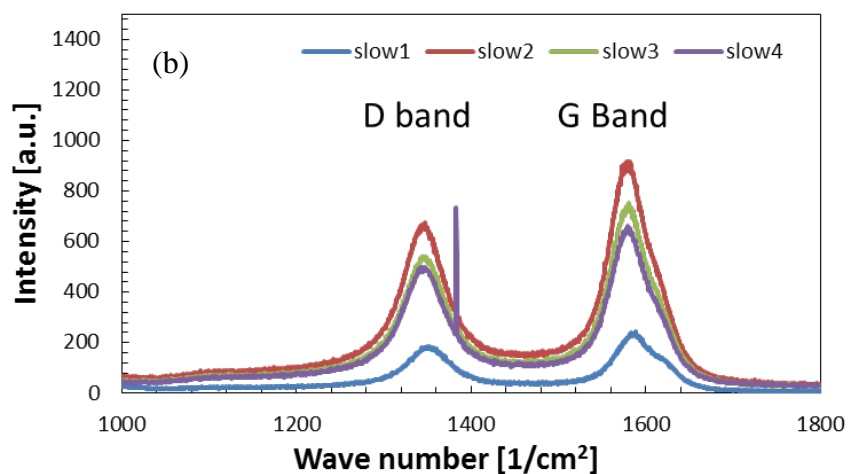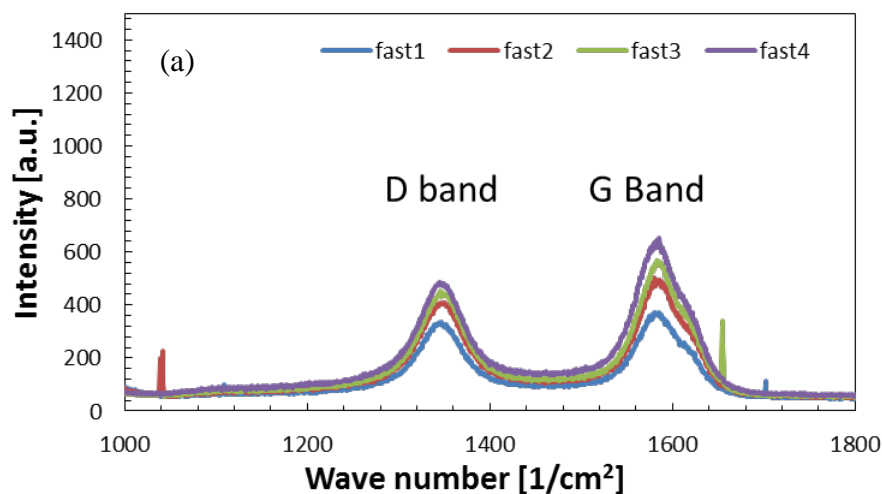
図 4.2.10　G ピーク、D ピークのラマン分光結果
(a) fast1~fast4、(b) slow1~slow4
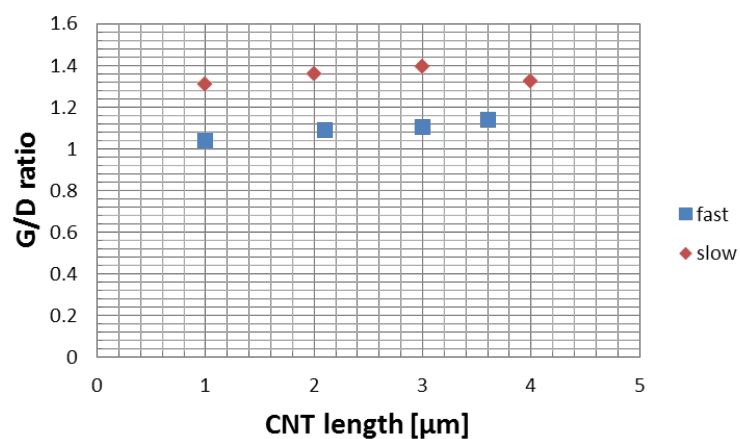
図 4.2.11　G/D 比の CNT 長さ依存性
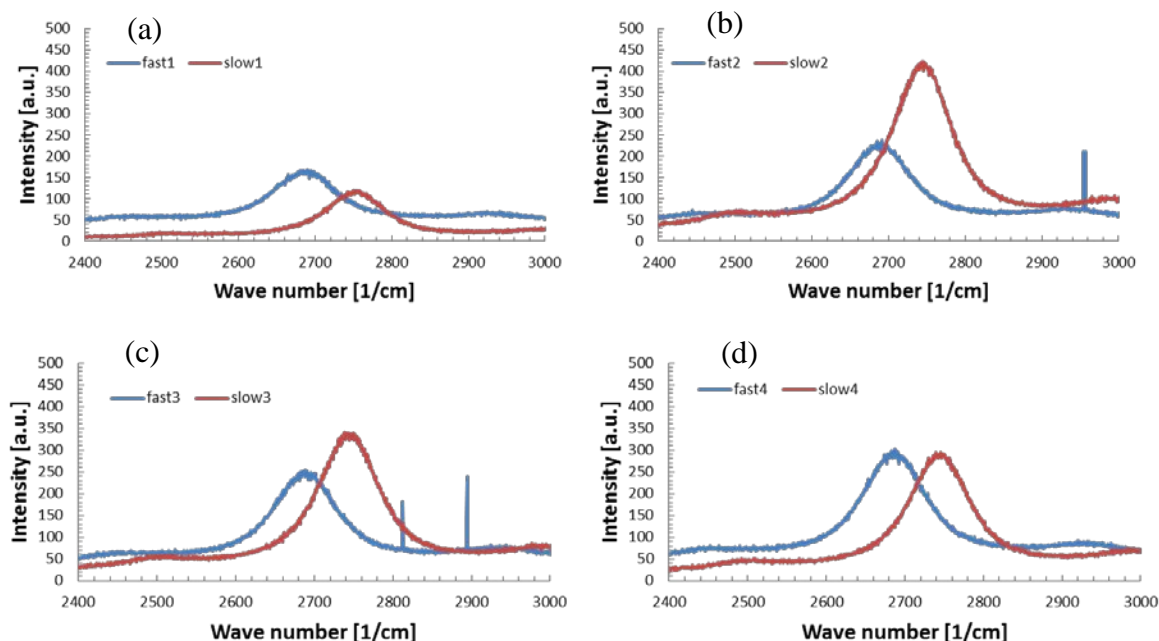
図 4.2.12 (a)fast1、slow1 (b) fast2、slow2 (c)fast3、slow3 (d)fast4、slow4
G’バンドピーク

図 4.2.11 の G/D 比結果から、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)の G/D 比は 1.0~1.2 になったのに対し、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT(slow1~slow4)は G/D 比が 1.3~1.4 になり、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT のほうが G/D 比が高い結果になった。図 4.2.12 の G’バンドピークは、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)のピークが 2750cm^{-1} 前後になり、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT(slow1~slow4)のピークは 2690cm^{-1} 前後になった。CNT の G/D 比は CNT の直径に起因し、CNT の直径が小さいほど G/D 比は低下することと、G’ピークは CNT の直径が小さいほど低波数側にシフトする[24]ことを考慮すると、図 4.2.11 G/D 比はチャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)のほうが G/D 比は低く、図 4.2.12 の G’ピークは、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)のほうが、低波数側にピークが出ているため、CNT 直径が小さくなっていること対応していると言える。

図 4.2.6~図 4.2.11 の結果から、チャンバー内圧力立ち上がり速度の違いによる CNT 構造の違いについて考察する。

初めに、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT(fast1~fast4)は、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT(slow1~slow4)よりも、配向性が低下した原因について考察する。CNT 密度は図 4.2.7 に示されるように、圧力上昇の違いによる変化は $1×10^{11}$ ~ $4×10^{11}$ 本/cm^2 の範囲に収まり、大きな変化は見られなかったことと、CNT 直径は図 4.2.9 より、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した

CNT(fast1~fast4)は、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成したCNT(slow1~slow4)よりも直径が小さくなった結果から、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成したCNT(fast1~fast4)の配向性が低下した要因として、CNTの直径が小さくなったために、CNTの直線性が低下したことが原因の一つとして挙げられる。CNTはCNT同士が支えあって垂直配向する効果が知られるが、今回のfast, slowサンプルでは、CNT密度には大きな違いがなく、高密度化にともなう成長方向制限によるCNTの垂直配向効果よりも、直径が小さくなったために配向性が低下した効果が大きいと考えられる。逆に言えば、直径の大きなCNTフォレスト配向性向上は、CNT直径の増大による直線性の向上により、CNTの配向性に影響したとも言える。

次に、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成したCNT(fast1~fast4)は、チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成したCNT(slow1~slow4)よりも直径が小さくなったことについて考察する。チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成したCNT(fast1~fast4)の直径が小さくなった原因として、CNTが成長した触媒サイズの、チャンバー内圧力による選択性が考えられる。炭素原子の触媒上および触媒内での拡散速度が、カーボンナノチューブの成長を律速しており、炭素原料の触媒表面への吸着速度がこれを上回ると、触媒が失活してCNT成長が停止することが言われている[25, 26]。

今回の実験においては、触媒粒子への炭素供給が急峻だった場合、炭素原子が触媒内で拡散した後、触媒外に炭素を析出する過程で、大きな触媒粒子は触媒外に炭素が析出するよりも触媒表面を炭素が覆うほうが早いため、触媒が失活する(図 4.2.13)と報告されている。この報告から、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成することで、炭素の拡散長の短い、小さな粒径の触媒のみが成長に寄与し、大きな触媒のCNTが失活したため、CNTの直径が小さくなったと考えられる。
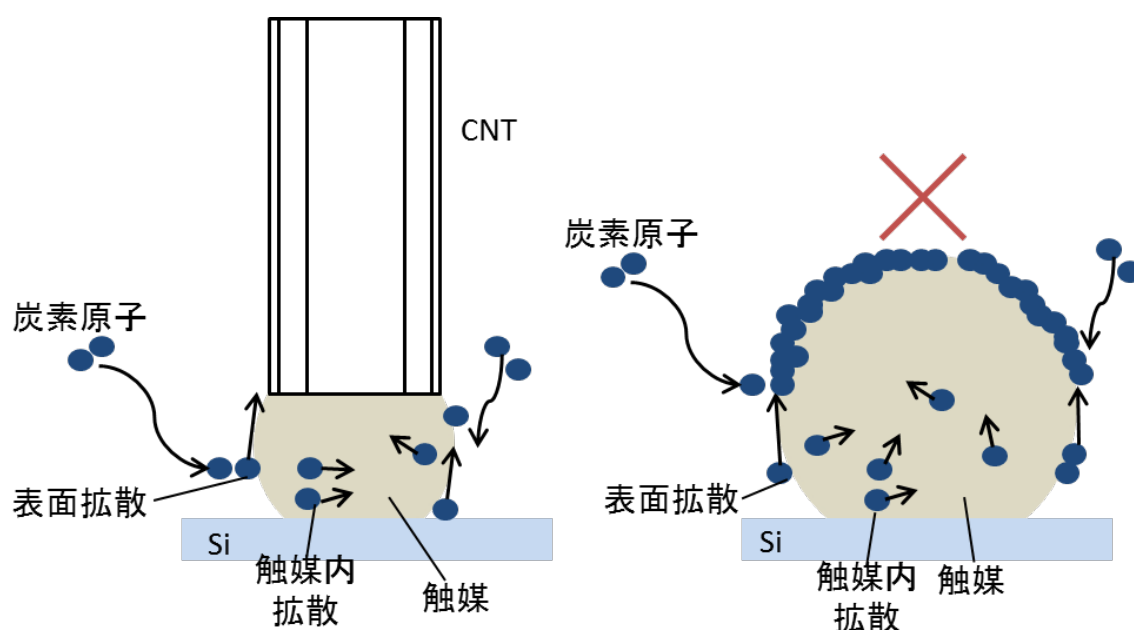
図 4.2.13 触媒の炭素拡散モデル

4.3 まとめ

電子回路作製とバッファタンクにガスを溜めることにより、合成時間制御と合成圧力均一化に成功した。合成圧力一定化には、バッファタンクからチャンバーまでの配管の径の大きさが不十分であった場合、ガスが一気に流れ込まないため、配管の径を十分な大きさにする(コンダクタンスを上げる)必要があることがわかった。CNT 長さ成長に関与する炭素原子の量は、合成圧力上昇速度に関係ないが、合成圧力上昇速度は成長する CNT 構造に影響を及ぼし、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT の直径は小さくなり、G/D 比は低下した。

参照文献

[21] LMC555 CMOS タイマ
[22] Nakayama et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45(1A) (2006)369-371.
[23] K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, and W. I. Milne, ”Catalystic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers” (American Scientific Publishers, 2011), vol.1
[24] D. Futaba et al., Phys. Rev. Lett. 95(5), (2005)1–4.
[25] Graf et al., Nano Lett.(2006)
[26] A.A. PURETZKY et al., Appl. Phys. A 81, 223-240(2005).

第 5 章 初期成長 MWNTs の光学特性

CNT の構造異方性を利用した光デバイス応用を実現するために、CNT 成長初期段階(短尺 CNT)の光学特性を明らかにすることを目的とする。
5.1 章はチャンバー内圧力を急速に立ち上げた CNT(fast1~fast4)の光学特性を、下記の装置で評価した。

・表面正反射測定(5 度)：HITACHI,U-3900 分光光度計 5°正反射
・拡散反射測定:HITACHI,U-3900 分光光度計 Φ60 積分球
・全反射測定(10°):HITACHI,U-3900 分光光度計 Φ60 積分球
・透過 FITR：JASCO FT/IR-6100
・エリプソメトリー：J. A. Woollam, M-2000DI

5.2 章は構造の異なる CNT(fast1~fast4 と slow1~slow4)の光学特性を、表面正反射測定、透過 FITR で評価し、光学特性と構造の違いを比較する。

図 5.1 の 5°正反射測定はリファレンスに Al 蒸着ミラーを使い、入射光角度 5°で試料表面の正反射を測定する。図 5.2 の積分球測定は、リファレンスに副白板を使い、入射光角度 0°測定で、試料表面の正反射を含まない拡散反射測定、スペーサーを使い測定すると入射光角度 10°全反射測定になる。図 5.3 の透過 FITR 測定はリファレンスに Si を使い、試料の透過吸収を測定する。入射光角度は変化させることが可能である。図 5.4 のエリプソメトリーは入射光角度を変化させることが可能で、s 偏光と p 偏光の反射成分の振幅比と位相差を測定できる。
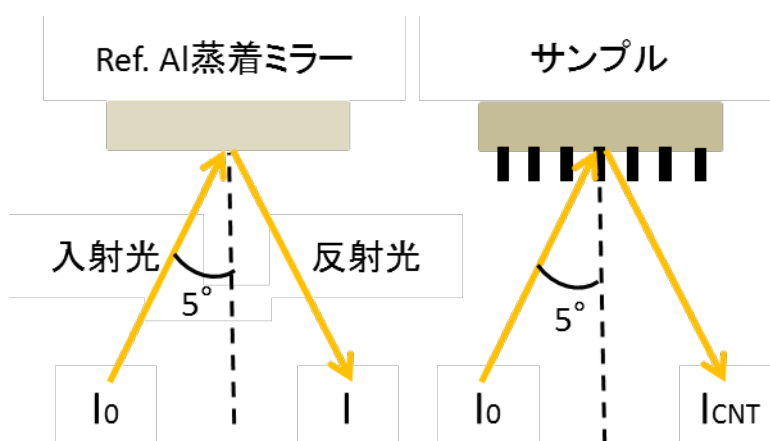
図 5.1 表面正反射測定
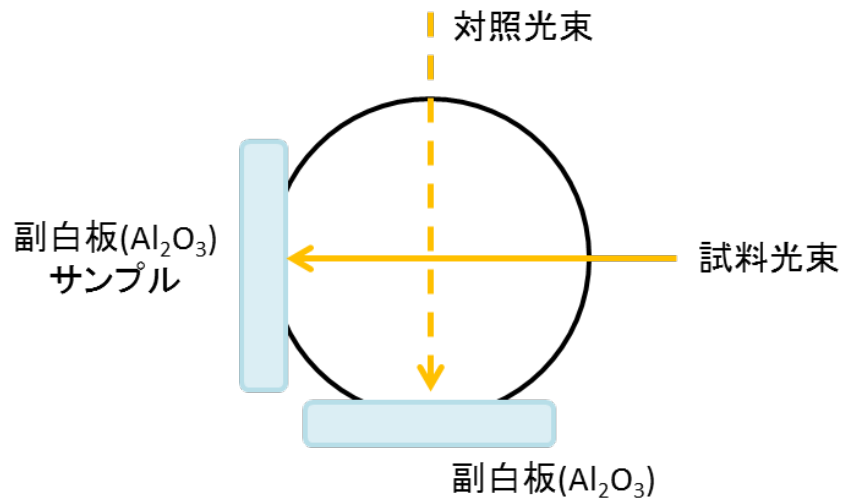
図 5.2 積分球測定
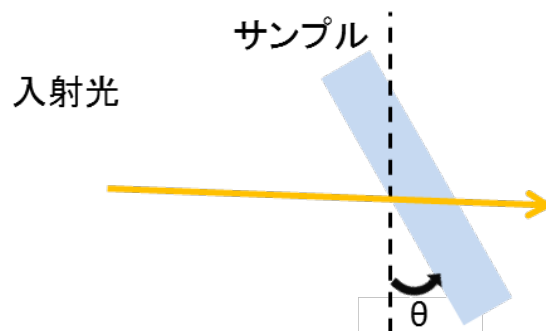
図 5.3 透過 FITR 測定
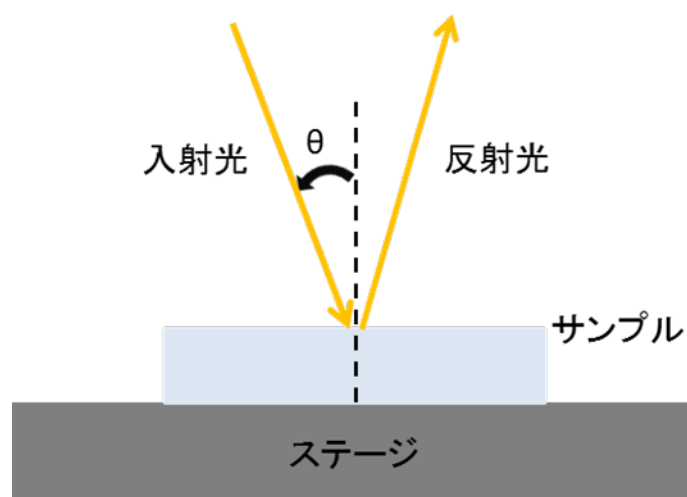
図 5.4 エリプソメトリー測定

5.1 短尺 CNT 光学特性

4 章で作製した、チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT　(fast1~fast4) の光学特性を評価した。

5.1.1 光反射率測定

fast1、fast2、fast3、fast4、Fe/Al、Si の正反射率を測定した。図 5.15 に正反射(5°)測定結果を示す。
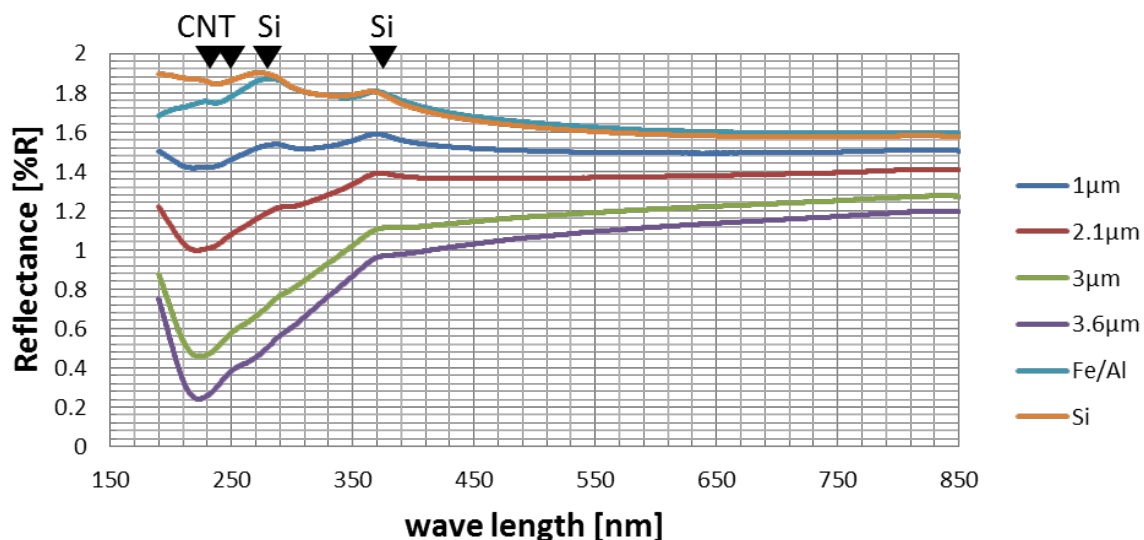
図 5.1.1 正反射測定結果

図 5.1.1 より、波長 220nm 付近と波長 250nm 付近で CNT 吸収ピークが見られた。CNT 1μm は、270nm 付近の Si のピークが残った。また、CNT が長くなると光の反射率が低下した。装置の構成上、正反射測定では散乱成分が含まれないため、積分球を用い、拡散反射測定と全反射(10°)測定により、散乱成分の評価を行った。図 5.1.2 に拡散反射測定結果、図 5.1.3 に全反射(10°)測定結果を示す。
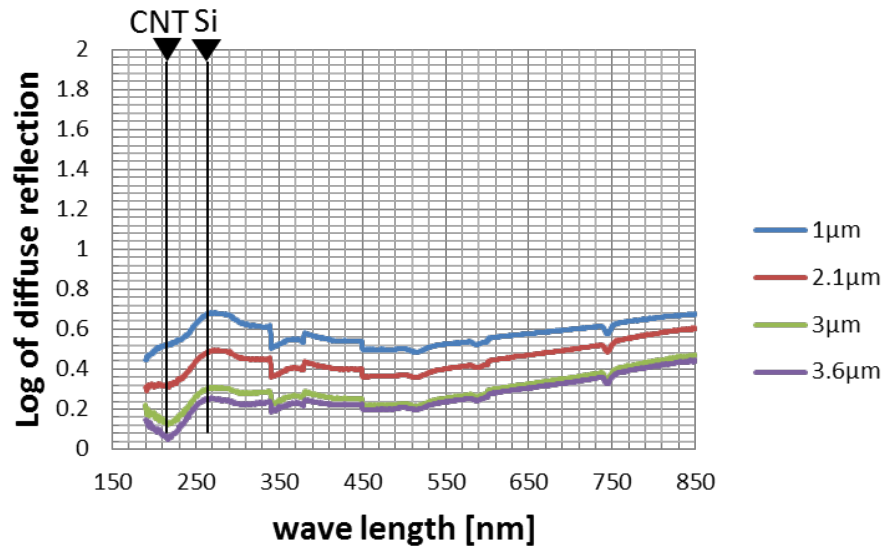
図 5.1.2 拡散反射測定結果
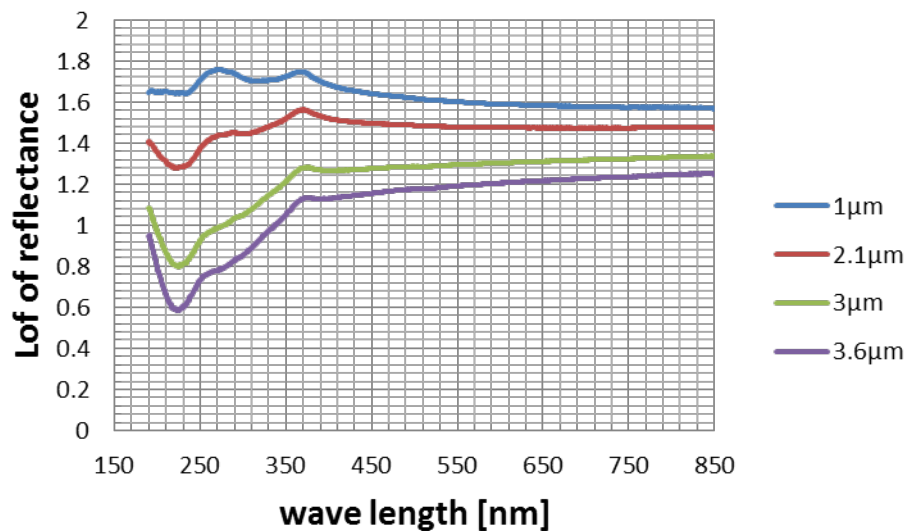
図 5.1.3 全反射(10°)測定結果

図 5.1.2 の拡散反射測定では、CNT が長くなると散乱成分は減少した。CNT 長さ 2µm 以上では、波長 220nm 付近で CNT の吸収ピークがあり、波長 220nm の拡散反射率の対数値は 1µm から、0.52、0.32、0.13、0.06 となった。図 5.1.3 の全反射測定では、正反射測定結果と同様に、CNT が長くなると光の反射率は低下し、波長 220nm 付近と波長 250nm 付近で吸収ピークが見られた。図 5.1.4 に正反射測定と全反射測定結果をまとめた。
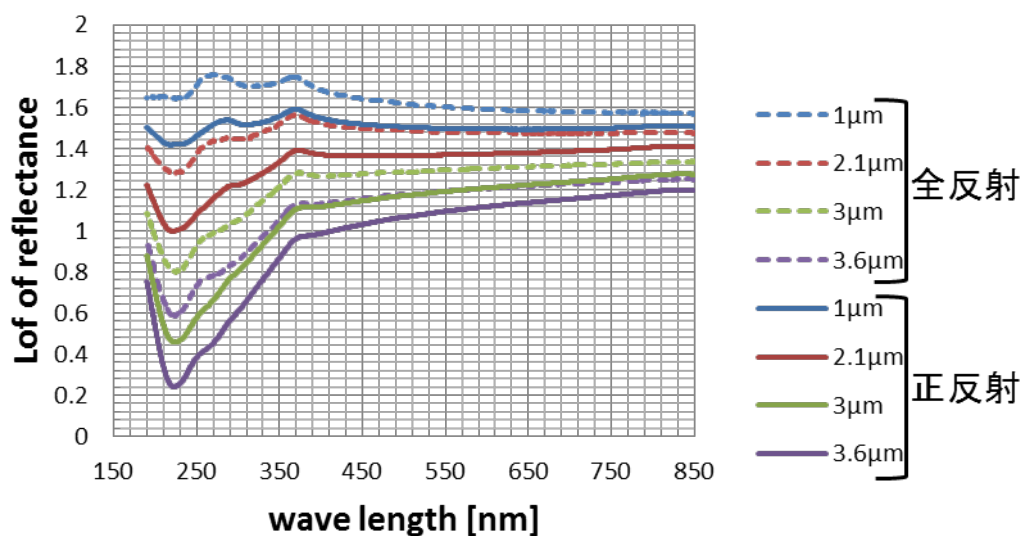
図 5.1.4 長さの異なる CNT の全反射率と正反射率スペクトル

図 5.1.4 の CNT 全反射率と正反射率を比較すると、拡散反射を含む全反射率のほうが正反射率よりも反射率が高くなった。波長 220nm の全反射率と正反射率の差分をとると、1µm で 0.35、2.1µm で 0.34、3µm で 0.29、4µm で 0.23 となり、CNT が長くなるほど、全反射率と正反射率の差が小さくなった。全反射率と正反射率の差が、拡散反射率測定の値(0.52、0.32、0.13、0.06)と異なったのは、入射光角度により、CNT の反射率が異なるためと考えられる。

全反射測定により、光の散乱成分について知ることができた。次に、CNT の吸収ピークが出ていた波長 220nm と、可視域 555nm に注目し、全反射測定結果の波長 220nm と 555nm の反射率を図 5.1.5 に示す。
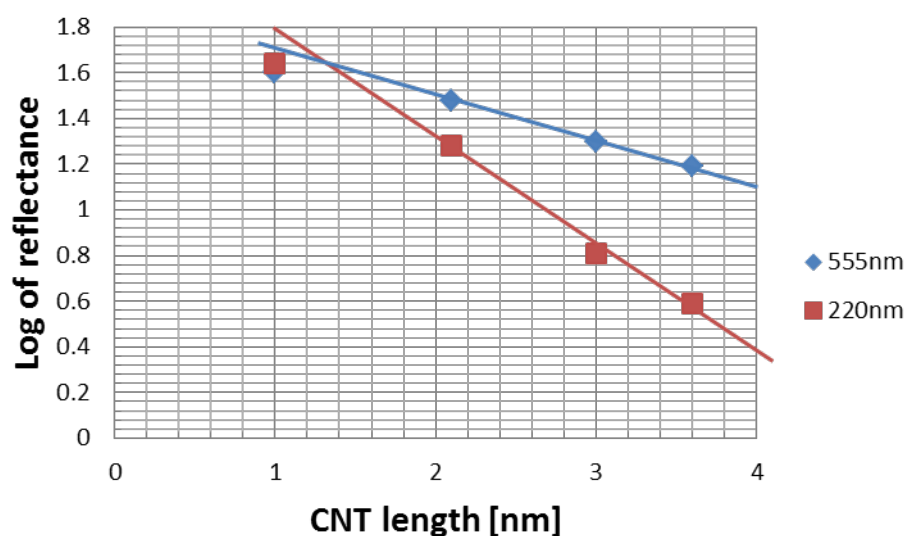
図 5.1.5 波長 220nm と 555nm の反射率のナノチューブ長さ依存性

図 5.1.5 から、波長 220nm と波長 555nm の CNT 2μm~3.6μm 反射率は、ほぼ指数関数で減少していることがわかった。CNT 1μm の反射率は、直線に乗ってないことから、構造が異なる可能性がある。

CNT 2μm~3.6μm について考察する。CNT 2μm~3.6μm の反射率が指数関数的に減少しているため、CNT 1μm あたりの吸収が反射率から計算できる。スパッタ成膜で触媒を作製したため、CNT は根元から成長している可能性が高く、図 5.1.6 の光吸収モデルのように、CNT が成長した根元 1μm の吸収係数を算出できると考えた。式(5.1)から計算した、CNT 根元 1μm の計算結果を図 5.1.7 に示す。
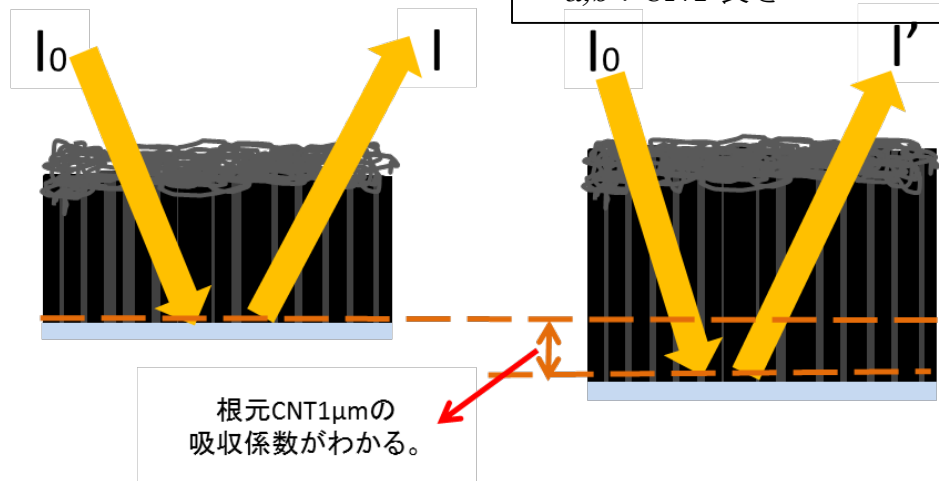
図 5.1.6 光吸収モデル
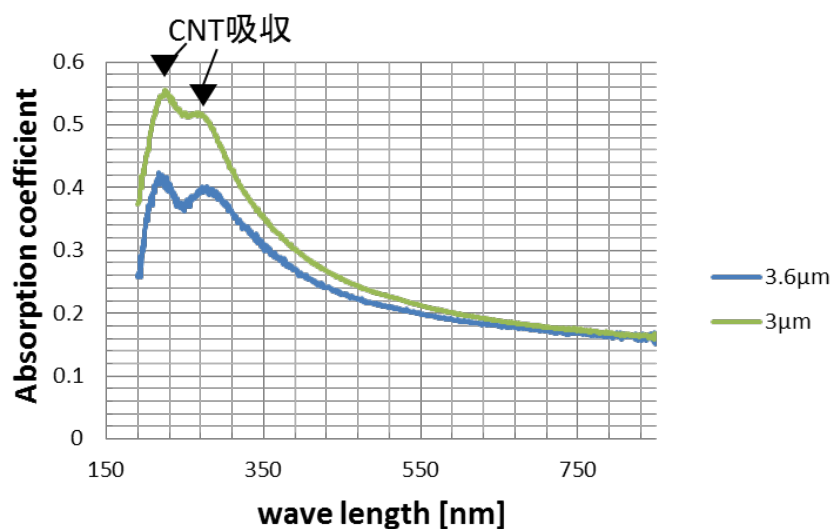
図 5.1.7 長さ 3.6μm 及び 3.6μm の CNT 根元 1μm 吸収係数スペクトル

図 5.1.7 の CNT 根元 1μm 吸収係数結果より、CNT 成長に伴い、CNT 根元の吸収が小さくなった。また、紫外域に近づくと吸収が大きくなった。
次に図 5.1.5 の CNT 1μm の全反射率が、指数関数で減少しなかったことを考える。4 章、図 4.2.7 の基板断面 SEM 観察から算出した CNT 密度結果から、CNT 1μm は 2μm 以上の CNT と比較して密度が低いことが確認されており、基板垂直方向からの SEM 観察(図 5.1.8)をすることで、更に CNT 密度の違いを観察した。
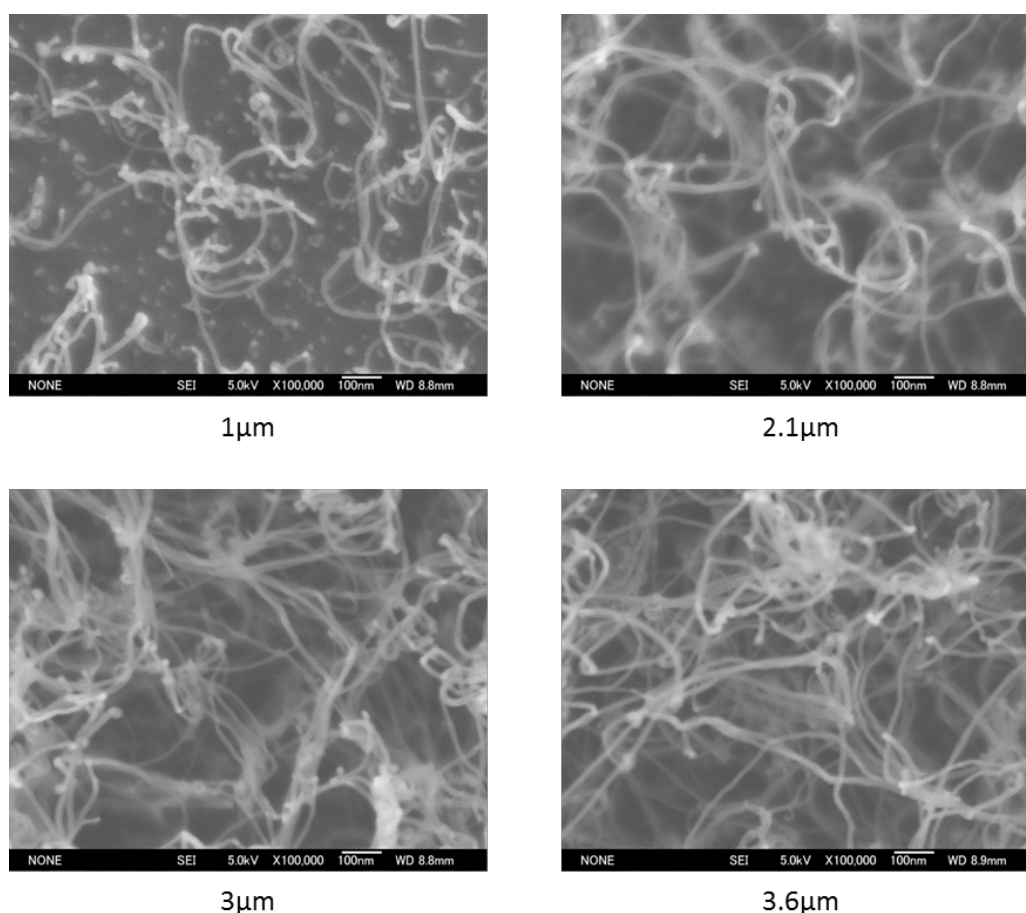
図 5.1.8 基板垂直方向観察 CNT

図 5.1.8 から、1μm の CNT は広範囲で基板が見えていることがわかった。図 5.1.6 の CNT 1μm の全反射率が指数関数で減少しなかった原因は、CNT 密度が大きく関係し、Si 基板の反射の影響が大きく影響したことが考えられる。また、CNT 1μm の全反射率が指数関数で減少しなかった可能性として、成長初期 CNT は配向性が低いため、CNT 反射率スペクトルに影響していることと、CNT 長さが波長程度になったため散乱や吸収に影響したことが考えられる。

5.1.2 透過 FTIR 吸収測定

透過 FTIR 吸収測定で CNT の吸収を評価した。図 5.1.9 に FTIR 測定(入射光 15°)結果を示す。
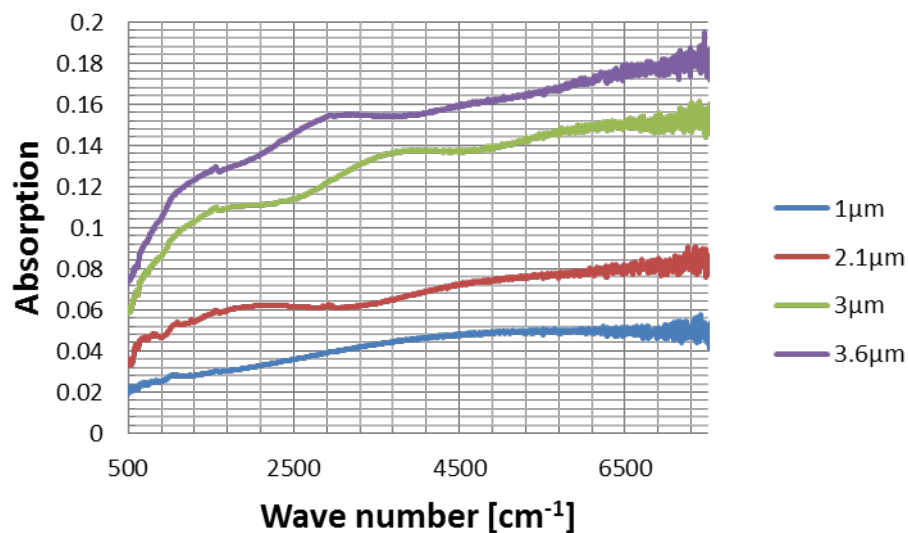
図 5.1.9 FTIR 入射光 15°測定

図 5.1.9 の結果から、CNT が長くなると吸収が大きくなり、高波数側(短波長側)で吸収が大きくなった。また、CNT が膜として振る舞い、干渉縞が見えた。

短尺 CNT で干渉がおきたことについてモデルを立てた。図 5.1.10 の干渉モデル図のように、入射光が基板を透過する経路①と、入射光が基板表面で反射し、更に CNT 先端で反射される経路②により、干渉がおきたと考えられる。
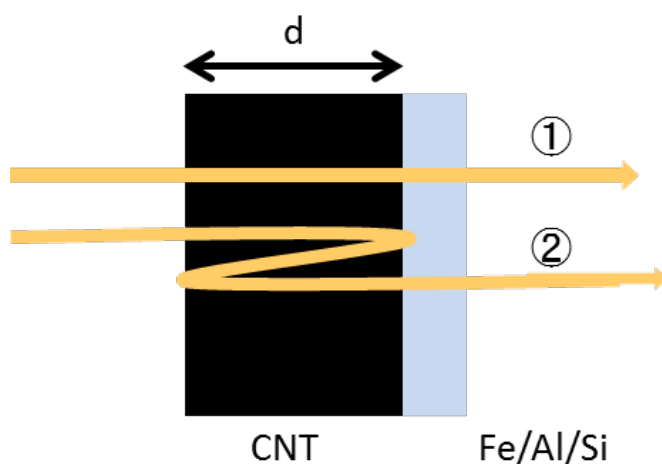
図 5.1.10 干渉モデル

CNT に干渉縞が見えることから、式(5.2)を用い、膜厚を計算した。計算結果を表 5.1 にまとめる。計算は m=1, n=1 とした。

$$2\, n\, d \cos\theta = (m + 1/2)\,\lambda$$

$$d = (m + 1/2)\lambda \,/\, 2n \cos\theta \qquad \ldots \text{ 式(5.2)}$$

表 5.1　干渉パターンからの計算結果

SEM 実測値	計算結果
2μm	2.38μm
3μm	3.23μm
3.6μm	4.02μm

表 5.1 の干渉パターンからの計算結果は、SEM 実測値と誤差があったが、干渉パターンが CNT 長さに対応することが判明した。さらに、式(5.2)を用い、m=1、*d*=SEM 実測値(min ~ max)として、屈折率 n を計算したところ、

$$n_{CNT2\mu m} = 1.19 \pm 0.2$$
$$n_{CNT3\mu m} = 1.07 \pm 0.1$$
$$n_{CNT3.6\mu m} = 1.12 \pm 0.07$$

屈折率 n は 1.1 程度になったが、SEM 測定精度や、CNT 長さ分布に 10%程度の誤差がある。

式(5.3)を用い、FTIR 入射光 15°測定結果から吸収係数を計算した。図 5.1.11 に各 CNT 長さの吸収係数計算結果を示す。以下に式(5.3)の導出を記す。

ランベルト・ベールの法則 $I = I_0 \exp(-\alpha x)$　と　吸光度 $A = -\log_{10}(I/I_0)$ から、

$$A = \log_{10} \exp(\alpha x) \fallingdotseq 0.434\alpha \times 2d \qquad \ldots \quad \text{式(5.3)}$$
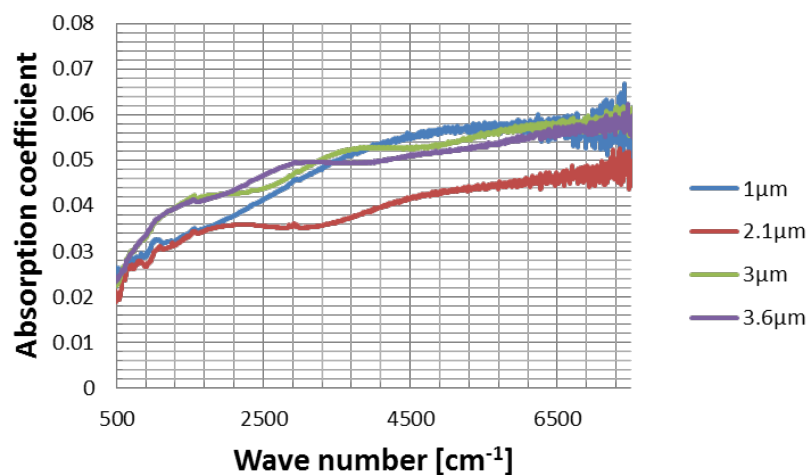
図 5.1.11 吸収係数

吸収係数は CNT 長さに依存せず、ほぼ一定の値になった。

次に、FTIR 入射光 5°、10°、15°に変化させ吸収を測定した。図 5.1.12 に(a)CNT 1μm、(b)CNT 2μm、(c) CNT 3μm、(d) CNT 3.6μm の光入射角度 5°、10°、15°の CNT 吸収結果を示す。
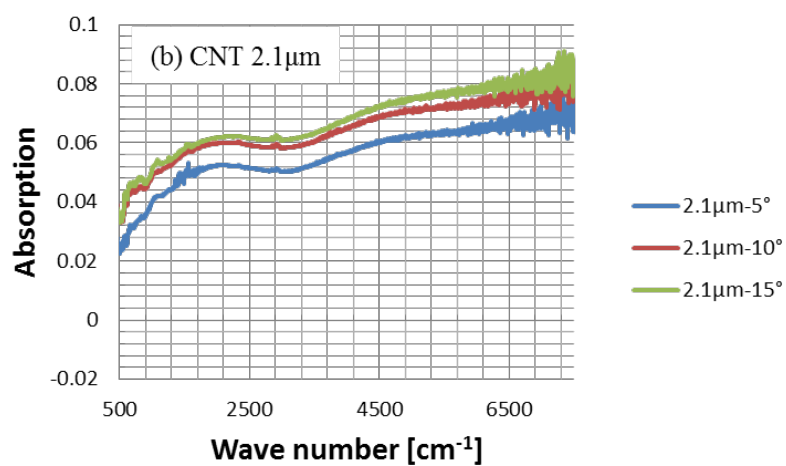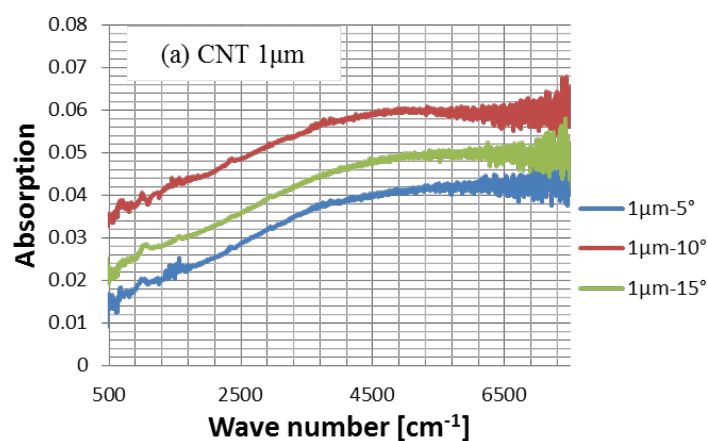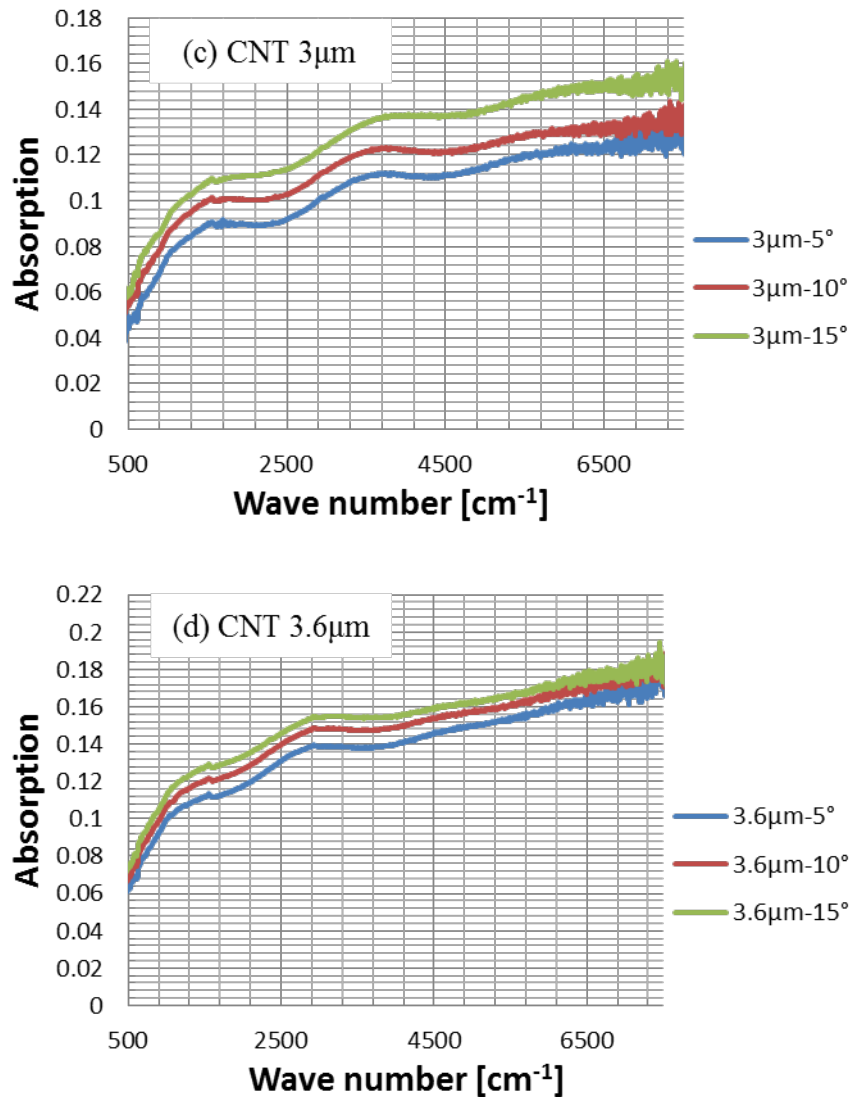
図 5.1.12 光入射角度 5°、10°、15°CNT 吸収

長さ 2.1μm 以上の CNT は、入射光角度が大きくなると吸収が大きくなった。長さ 1μm の CNT は、入射光角度 10°で最も吸収が大きくなった。

長さ 1μm の CNT は、長さ 2.1μm 以上の CNT と配向性が異なることと、CNT 長さが波長程度になっているため、吸収に影響し、入射光角度 10°で吸収が最も大きくなったと考えられる。

5.1.3 エリプソメトリー測定

p 偏光、s 偏光の振幅比(Ψ)、位相差(Δ)をエリプソメトリーで測定した。
図 5.19 (a)に CNT 1μm、(b)CNT 2μm、(c) CNT 3μm、(d) CNT 3.6μm のエリプソメトリー結果を示す。基板垂直方向(CNT 軸方向)への入射光角度と 0°とする。入射光角度は 63°~75°の間を 3°間隔で行った。
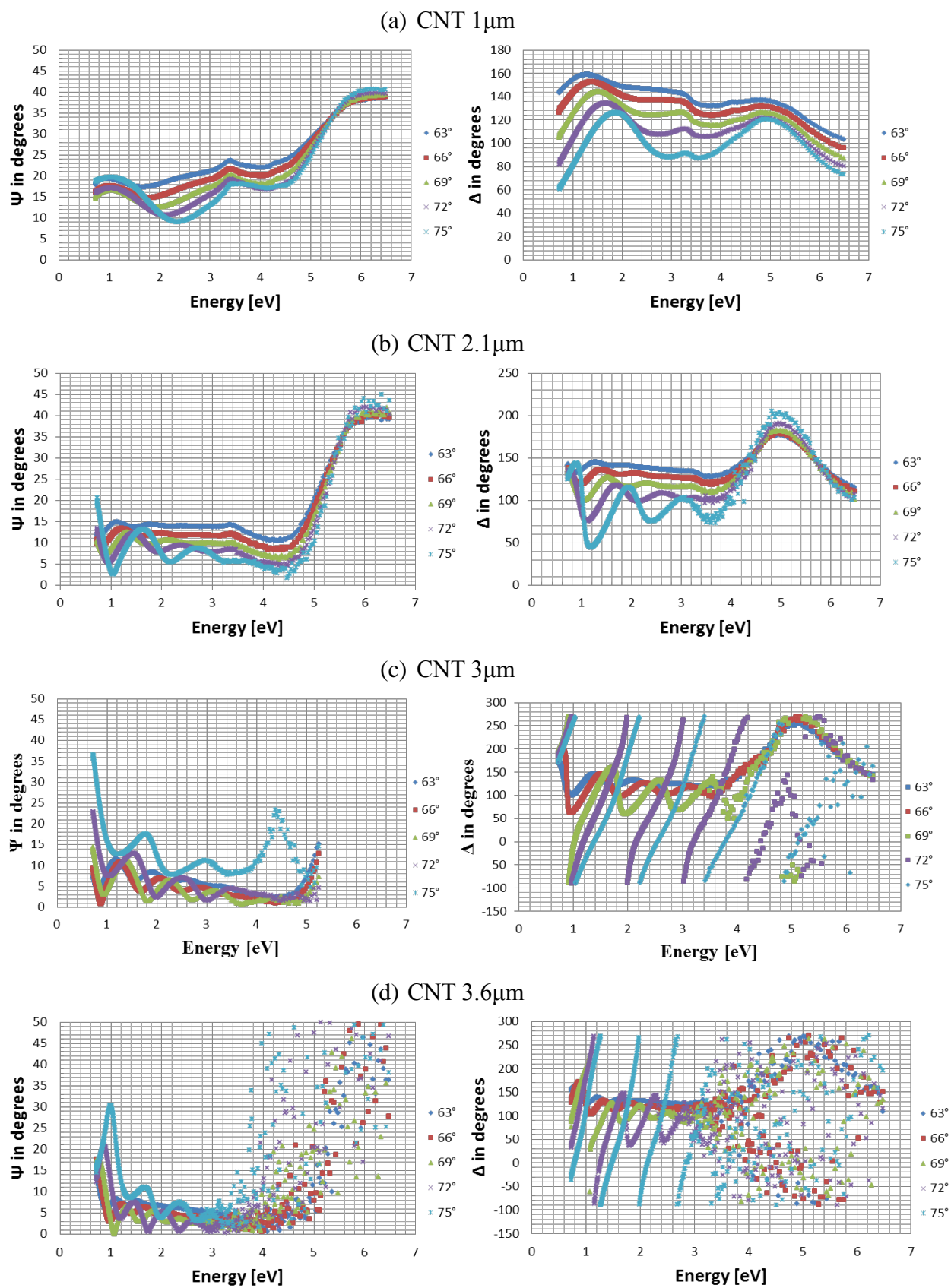
図 5.1.13 エリプソメトリー測定 Ψ、Δ 波長依存性

図 5.1.13 に示すエリプソメトリーの Ψ と Δ の波長依存性から、振幅比 Ψ は、入射光角度が大きくなると、振幅比 Ψ も大きくなり、CNT 長さが長くなると振幅の波長間隔が短くなった。位相差 Δ は、入射光角度が大きくなると、位相差 Δ が大きくなり、長さ 3μm 以上の CNT は入射光角度 69°以上で位相が 360°のずれが生じた。

5.2 異なる構造の CNT 光学特性

4 章で作製した slow1~slow4 と fast1~fast4 の光学特性を表面正反射(5°)測定、透過 FITR(15°)で評価し、比較した。図 5.2.1 に表面正反射(5°)測定結果、図 5.2.2 に透過 FITR(15°)測定結果を示す。各図の破線は slow1~slow4(チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT)、実線は fast1~fast4(チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT)である。
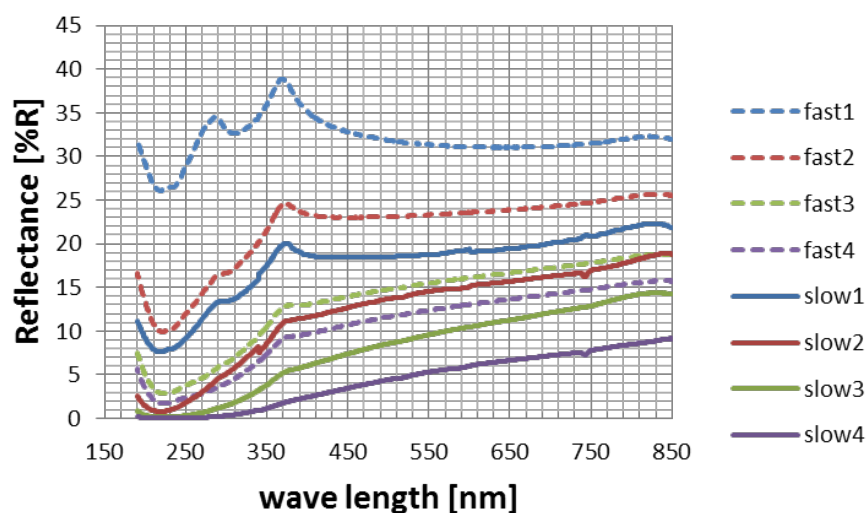
図 5.2.1 表面正反射(5°)測定結果
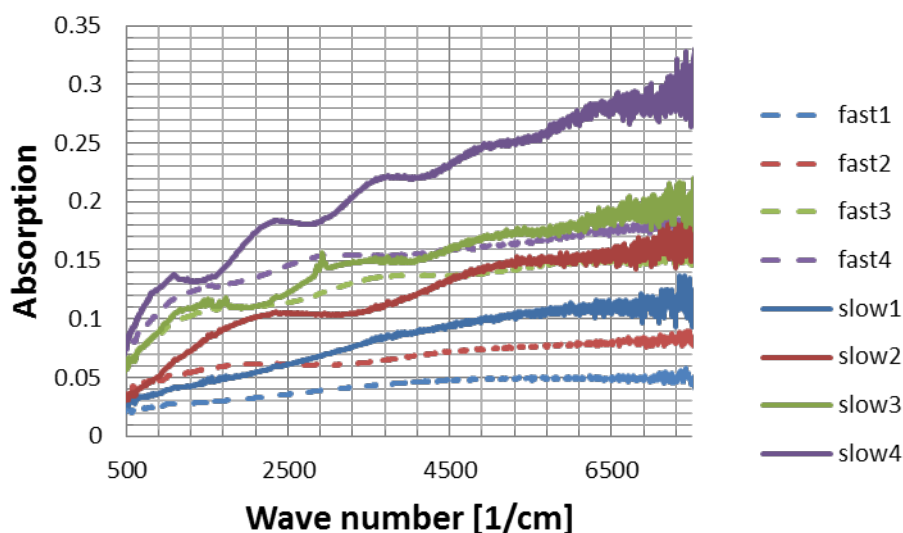
図 5.2.2 透過 FITR(15°)測定結果

図 5.2.1 表面正反射測定と図 5.2.2 透過 FITR 測定結果から、slow1~slow4(チャンバー内圧力をゆるやかに立ち上げ合成した CNT)と、fast1~fast4(チャンバー内圧力を急速に立ち上げ合成した CNT)を比較すると、fast1~fast4 の表面正反射率は、同一程度の長さの slow1~slow4 よりも正反射率は高く、FTIR 吸収は小さくなった。

fast1~fast4 の表面正反射率は slow1~slow4 よりも高くなり、fast1~fast4 の FTIR 吸収は slow1~slow4 よりも低くなったことを考察する。4 章 4.2 チャンバー内立ち上がり圧力上昇速度の違いによる CNT 初期成長比較から、fast1~fast4 と slow1~slow4 の光学特性の違いは、fast1~fast4 は直径が小さくなったことによる配向性の低下のため、slow1~slow4 よりも正反射率が高くなり、FTIR 吸収が低くなったと考えられる。

5.3 まとめ

短尺 CNT の光学特性を評価した。CNT が長くなるにつれて、光の全反射が減衰し、吸収は増大した。CNT 2μm 以上では、CNT 長さ(高さ)に対して指数関数で光の全反射が減衰したことで、CNT の吸収係数を求めた。CNT 1μm では配向性、密度、波長程度の長さの影響で反射スペクトル、吸収スペクトルが変わった。FTIR 測定では、干渉縞が CNT 長さ(膜厚)に対応し、短波長側で吸収が大きくなった。エリプソメトリーでは入射光角度を大きくすると、振幅比が大きくなり、位相差が大きくなった。
構造の違う CNT の光反射と吸収測定では、CNT の直径と配向性の違いにより反射スペクトル、吸収スペクトルに違いが現れた。

第 6 章 結論

CVD 装置改造により、CVD 合成制御の自動化に成功し、光の波長長さ程度の CNT 合成ができた。チャンバー内の圧力立ち上がり速度を向上させると、直径が小さくなり配向性が低下した。ラマン分光測定での G/D 比と、G'ピークシフトからも、CNT 直径が小さくなったと思われる。

CNT 反射率は CNT 長さに依存して指数関数で減衰し、CNT が長くなると散乱成分は減衰した。FTIR 測定は、CNT 長さに対応した干渉縞が見られ、CNT が長くなると吸収が大きくなり、短波長側の吸収が大きくなった。エリプソメトリー測定は CNT が長くなると s,p 偏光の反射振幅比が大きくなり、CNT 長さ 3μm 以上で入射光角度 69°以上にすると位相ズレが 360°になった。

謝辞
本研究を進めるにあたり、八田・古田研究室において終始親切なご指導をしていただきました八田章光教授、古田寛准教授に心よりお礼申し上げます。

各装置の使い方や様々な知識について丁寧に教えていただき、実験に対し適切なアドバイスなどをしていただきました博士課程針谷達先輩、修士課程小路紘史先輩、陰山和臣先輩に深く感謝します。

また、電子・光系の先生方、ナノテクノロジー研究所の川原村敏幸先生、新田紀子先生から様々な知識や技術をご教授いただきましたこと、深くお礼申し上げます。

最後に、八田・古田研究室の同期の皆様のおかげで、研究室で楽しく過ごすことができました。心から感謝申し上げます。

業績

（主著）関家一樹、小路紘史、針谷達、古田寛、八田章光、「垂直配向多層カーボンナノチューブフォレストの初期成長と光学特性」応用物理学会学術講演会（2012.9 愛大）　口頭発表

（主著）関家一樹、小路紘史、古田寛、八田章光、「短尺垂直配向 CNT フォレストの初期成長光学特性」応用 2013 春季＜60 回＞応用物理学会学術講演会　口頭発表予定

査読付き学術誌論文

（共著）H. Koji, H. Furuta, K. Sekiya, N. Nitta and T. Harigai, A. Hatta, “Increased CNT Growth Density with an Additional Thin Ni Layer on the Fe/Al Catalyst Film”, Dia. Rel. Mat. (2013) accepted.

国際会議発表

（共著）H. Koji, K. Sekiya, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, “Growth of high-density, long-length, and uniform CNTs by an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalyst film”, Int. Conf. Dia. Carbon. Mat. 2012 (Sept. 3 2012. Granada, SPAIN)

（共著）H. Furuta, H. Koji, K. Sekiya, A. Hatta, “High-density, Short-height Carbon Nanotube Forests: Approach to Optical Metamaterial”, Japan Korea Metamaterial Forum (Jun. 2012. Tsukuba, JAPAN)